



Complexes organométalliques de ruthénium riches en carbone : synthèse et études de fils et interrupteurs moléculaires

Yves-Marie Hervault

► To cite this version:

Yves-Marie Hervault. Complexes organométalliques de ruthénium riches en carbone : synthèse et études de fils et interrupteurs moléculaires. Chimie organique. Université Rennes 1, 2012. Français. NNT : 2012REN1S154 . tel-00815954

HAL Id: tel-00815954

<https://theses.hal.science/tel-00815954>

Submitted on 19 Apr 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Chimie

Ecole doctorale science de la matière

présentée par

Yves-Marie Hervault

UMR 6226 - Institut des Sciences Chimiques de Rennes

UFR Structure et propriétés de la matière

Complexes organométalliques riches en carbone : Synthèse et études de fils et interrupteurs moléculaires

**Thèse soutenue à Rennes
le 06 novembre 2012**

devant le jury composé de :

M. Yves LE MEST

Directeur de Recherche, Université de Bretagne Occidentale, Brest / *président*

M. Pei YU

Chargé de Recherche, Université Paris Sud / *rapporteur*

M. Marc SALLÉ

Professeur des Universités, Université d'Angers / *rapporteur*

Mme Corinne LAGROST

Chargé de Recherche, Université de Rennes 1 / *examinateur*

Mme Lucie NOREL

Maître de Conférence, Université de Rennes 1 / *examinateur*

M. Stéphane RIGAUT

Professeur des Universités, Université de Rennes 1 / *directeur de thèse*

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier le Dr Hubert Le Bozec pour m'avoir accueilli au sein du groupe O2 (Organo-métallique pour l'Optique).

Je voudrais remercier particulièrement le Prof. Stéphane Rigaut pour avoir dirigé ce travail, ainsi que pour l'encadrement qu'il m'a fourni ces trois dernières années. Son aide quotidienne, son soutien sans faille ainsi que la motivation qu'il a su me transmettre m'ont permis d'aller au bout du projet que constituait mon sujet de thèse. Un grand merci Stéphane, je tâcherais à l'avenir de conserver tout ce que tu m'as appris et d'appliquer cela dans les projets que je serai amené à conduire. Je ne saurais également dissocier le Dr Lucie Norel de l'encadrement que j'ai reçu durant ces trois années, pour sa disponibilité et son aide. Merci également d'avoir relu mon manuscrit de thèse

Je tiens également à montrer ma gratitude au Dr Yves Le Mest pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse. Merci également au Dr. Pei Yu ainsi qu'au Prof. Marc Sallé d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail.

Merci également au Dr. Corinne Lagrost de m'avoir apporté une aide importante pour les études d'électrochimie que j'ai réalisé au sein son équipe de recherche. Je tiens également à la remercier d'avoir fait partie du jury de cette thèse.

Merci au Professeur Rainer Winter de m'avoir accueilli durant un mois au sein de son laboratoire de recherche à Konstanz afin de travailler sur la synthèse et l'étude de fils moléculaires. Merci également à Evelyn Wüttke de m'avoir permis de travailler à ses côtés, dans d'excellentes conditions dans ce même laboratoire.

L'aboutissement de la thématique de la modulation de la conductivité de jonctions moléculaires n'aurait pu être menée à bien sans le concours du laboratoire du Professeur Xiaodong Chen à Singapour. Je le remercie également de m'avoir accueilli durant dix jours au sein de son équipe de recherche afin que je découvre leurs techniques de travail. Merci également à Fanben Meng pour les excellents résultats qu'il a pu obtenir lors de l'étude de dispositifs contenant les molécules que j'ai pu lui fournir.

Le Docteur Philippe Jéhan ainsi que Muriel Escadeillas ont également contribué à l'avancée de ce projet grâce à leur aide en spectrométrie de masse et analyse élémentaire.

Merci également à Cécile Péron pour l'aide dans toutes les démarches administratives, Gwen Colombel et Dominique Paris pour leur aide technique, Cécile Valter pour tous les objets en verre qu'elle a pu réparer ou fabriquer.

Ce travail n'aurait pas pu être réalisé sans le soutien financier accordé par l'Agence Nationale pour la Recherche au travers d'une allocation de recherche (Programme PHOTOMAGCOM ANR)

Un merci également aux Docteurs Huriye Akdas-Kilig et Hubert Le Bozec qui m'ont encadré durant mon stage de Master 2 et qui m'ont quelque part permis d'entamer mon travail de thèse.

Parce que travailler avec d'excellents collègues est aussi un gage de réussite, je tiens à remercier Emmanuel qui a permis ma très bonne intégration à l'équipe. Julien, Polo, Mumu, Mickaële, Éméline, biloute, William, Arnaud, Fabrice, Kévin, Manu A. et Julien L., merci à vous pour tous ces super jeudis soir. Merci à Antoine, Johan et Michelle pour cette année passée avec vous dans le bureau. Merci à P-H, Benoît et Clémence pour ces repas qui sont toujours un plaisir. Merci à tous les stagiaires ou étudiants de passage qui ont pu être présents dans le labo et apporter leur bonne humeur, je pense à Philippe, Anika, Rim ou encore Chiara. Bon courage enfin à Xiaoyan pour la suite de sa thèse.

Puisque sans un entourage présent pour nous accompagner à chaque moment clé de notre vie, beaucoup de choses seraient bien plus difficiles, je voudrais remercier tous les membres de ma famille pour leur soutien permanent.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE 1 : SYSTÈMES MOLECULAIRES COMMUTABLES

1. L'ÉLECTRONIQUE MOLÉCULAIRE	11
2. PRÉSENTATION DE QUELQUES EXEMPLES D'ÉLÉMENTS DE L'ÉLECTRONIQUE MOLÉCULAIRE	12
2.1. Exemple de fil moléculaire	12
2.2. Exemple de diode moléculaire	14
3. LES COMMUTATEURS MOLÉCULAIRES	17
3.1. Commutateurs moléculaires utilisant un stimulus électrochimique	17
3.2. Commutateurs moléculaires utilisant un stimulus chimique	18
3.3. Commutateurs moléculaires utilisant un stimulus mécanique	20
4. COMMUTATEURS MOLÉCULAIRES UTILISANT UN STIMULUS OPTIQUE	21
4.1. Le photochromisme	21
4.2. Associations de composés photochromes avec des centres métalliques	30
4.3. Le DTE comme simple commutateur des propriétés du centre métallique	32
4.3.1. Modulation des propriétés de luminescence du centre métallique	32
4.3.2. Le DTE modulant les propriétés d'optique non-linéaire d'un complexe organométallique	36
4.3.3. Le DTE modulant les propriétés magnétiques du centre métallique	37
4.4. L'unité DTE influencée par les centres métalliques qu'il porte à sa périphérie	39
4.4.1. Le photochromisme du DTE influencé par des entités organométalliques	39
4.4.2. Modification du photochromisme lors de l'addition d'ions à des composés comportant une unité DTE et un centre organoborane	41
4.4.3. Modification du photochromisme d'unités DTE via une sensibilisation de l'état triplet d'un métal présent dans l'assemblage	42

4.4.4. Modification du photochromisme de DTE lors de l'oxydation du centre métallique de l'assemblage	48
5. ASSOCIATION DE PLUSIEURS UNITÉS DTE POUR LA RÉALISATION DE COMMUTATEURS À PLUSIEURS ETATS	53
5.1. Les associations de plusieurs DTE synthétisés	54
5.2. Analyses théoriques de la fermeture de systèmes à plusieurs DTE	59
6. MODULATION DE PROPRIÉTÉS DE SURFACES MÉTALLIQUES CONDUCTRICES APRÈS ADAPTATION DE COMPOSÉS PHOTOCHROMES	62
6.1. Modulation des propriétés de chelation d'un ligand photochrome à base pyridine	62
6.2. Modulation de la luminescence de nanoparticules à l'aide d'un stimulus lumineux	63
6.3. Modulation de la conductivité d'une monocouche a base de DTE entre deux électrodes conductrices	64
7. CONCLUSION	65

CHAPITRE 2 : FERMETURES SUCCESSIVES CONTRÔLÉES D'UNITÉS PHOTOCHROMES IDENTIQUES À L'AIDE DE STIMULI ÉLECTROCHIMIQUES ET OPTIQUES

1. INTRODUCTION	75
2. SYNTHÈSE DE COMPOSÉS PHOTOCHROMES	78
2.1. Schéma rétrosynthétique	78
2.2. Synthèse d'une unité DTE dissymétrique à fonctions alcynes	79
2.3. Synthèse d'un complexe 1300 de type DTE-[Ru]-DTE	80
2.4. synthèse du complexe 1600 de type [Ru]-DTE-[Ru]-DTE-[Ru]	82
3. ÉTUDE DU COMPORTEMENT PHOTOCHROME ET DE RÉPONSE À UN STIMULUS ÉLECTROCHIMIQUE DES COMPOSÉS PRÉPARÉS	83
3.1. Étude du comportement photochrome du complexe 1300	83
3.1.1. Étude par spectroscopie d'absorption UV-visible	84
3.1.2. Étude par spectroscopie RMN ¹ H et ³¹ P	85
3.2. Étude de l'oxydation électrochimique du complexe 1300 de type DTE-[Ru]-DTE	88

3.3. Étude du comportement photochrome du complexe 1600	89
3.3.1. Étude par spectroscopie d'absorption UV-visible	89
3.3.2. Étude par spectroscopies RMN ^1H et ^{31}P	91
3.4. Étude de la cyclisation électrochimique du complexe 1600 de type [Ru]-DTE-[Ru]-DTE-[Ru]	94
3.4.1. Étude par voltampérométrie cyclique	94
3.4.2. Étude du système formé après une macro-électrolyse de 1600 à $E = 0.7\text{ V}$	97
3.4.3. Étude spectroélectrochimique d'absorption UV-visible-proche infrarouge réalisée sur 1600	99
3.4.4. Fermeture à l'aide d'irradiations lumineuses ultraviolettes de l'espèce 160c	102
3.4.5. Étude spectroélectrochimique IR réalisée sur 1600	103
4. CONCLUSION	104

CHAPITRE 3 : FERMETURE SUCCESSIVE CONTRÔLÉE D'UNITÉS PHOTO-CHROMES IDENTIQUES À L'AIDE DE STIMULI ÉLECTROCHIMIQUES ET OPTIQUES

1. INTRODUCTION	111
2. SYNTHÈSE DE COMPOSÉS POUR DES ÉTUDES DE MODULATION DE LUMINESCENCE	117
2.1. Schéma rétrosynthétique	118
2.2. Synthèse de ligands comportant une unité DTE	118
2.3. Synthèse de complexes d'ytterbium	121
3. ÉTUDES DE PHOTOISOMÉRISATIONS DU LIGAND ORGANIQUE	122
3.1. Etude de photoisomérisation de 80 suivie par spectroscopie d'absorption UV-Visible ..	122
3.2. Etude de photoisomérisation de 90 suivie par spectroscopies d'absorptions UV-visible et RMN ^1H	124
3.3. Études spectroscopiques de la complexation de 110	127
4. CONCLUSION ET PERSPECTIVES	129

CHAPITRE 4 : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUE DE FILS MOLÉCULAIRES DE RUTHÉNIUM À LIGANDS RICHES EN CARBONE POUR DES MESURES DE CONDUCTIVITÉ

1. INTRODUCTION	135
2. SYNTHÈSE DE FILS MOLÉCULAIRES DE RUTHÉNIUM	139
2.1. Synthèse de fils moléculaires à ligands benzoate ou pyridine	139
2.1.1. Schéma rétrosynthétique	139
2.1.2. Synthèse des précurseurs organiques	140
2.1.3. Présentation de la synthèse de complexes de ruthénium à ligand divinyl- phénylène	142
2.1.4. Complexation de composés de ruthénium avec un ligand benzoate portant une fonction thioacétate	143
2.2. Préparation de complexes de ruthénium acétylure à fonction thioacétate	145
2.2.1. Schéma rétrosynthétique	145
2.2.2. Synthèse des complexes de ruthénium	146
2.3. Préparation de complexes de ruthénium à pont éthylnylvinylphénylène	148
2.3.1. Schéma rétrosynthétique	148
2.3.2. Synthèse des complexes de ruthénium	149
3. CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUE DES COMPLEXES PRÉPARÉS	150
3.1. Propriétés d'absorption UV-visible	150
3.2. Propriétés électrochimiques	153
4. CONCLUSION	156

CHAPITRE 5 : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE COMMUTATEURS ORGANOMÉTALLIQUES POUR UNE ADAPTATION SUR DES SURFACES D'OR

1. INTRODUCTION	161
1.1. Adaptation de composés photochromes sur des surfaces	161
1.1.1. Modulation des propriétés d'absorptions de surfaces fonctionnalisées par une unité photochrome	161

1.1.2. Modulation du transfert d'électron entre une surface et un centre redox	164
1.2. Photo-modulation de la conductivité de jonctions moléculaires	166
2. MODULATION DES PROPRIÉTÉS DE SURFACES MÉTALLIQUES	171
2.1. Synthèse et études de molécules modèles pour un greffage sur des surfaces d'or	172
2.1.1. Schéma rétrosynthétique pour la préparation de quatre molécules modèles	172
2.1.2. Synthèses de précurseurs organiques portant une fonction thiol	173
2.1.3. Synthèse des complexes organométalliques modèles de type [Ru]-S ...	174
2.1.4. Études physico-chimiques en solution	176
2.1.5. Premiers essais de greffages sur des surfaces d'or	179
2.2. Synthèse et études en solution d'un composé bimétallique de type [Ru]-DTE-[Ru]-S ..	180
2.2.1. Schéma rétrosynthétique de la préparation du complexe 19o	181
2.2.2. Synthèse du complexe 19o	182
2.2.3. Étude du comportement photochrome du complexe de type [Ru]-DTE-[Ru]-S 19o	183
2.2.4. Étude de l'oxydation électrochimique du complexe 19o	186
2.3. Tentative de préparation d'un complexe de type [Ru]-DTE-S	187
2.3.1. Première voie de synthèse envisagée	188
2.3.2. Seconde voie de synthèse envisagée	188
3. PHOTO-MODULATION DE LA CONDUCTIVITÉ DE JONCTIONS MOLÉCULAIRES	189
3.1. Synthèse et caractérisations physico-chimiques en solution d'un complexe bimétallique de ruthénium de type S-[Ru]-DTE-[Ru]-S	190
3.1.1. Schéma rétrosynthétique pour la préparation du complexe 24o de type S-[Ru]-DTE-[Ru]-S	190
3.1.2. Synthèse du complexe 24o	190
3.1.3. Étude du comportement photochrome du complexe 24o	192
3.1.4. Étude de l'oxydation électrochimique en solution du complexe 24o ...	194
3.2. Formation de jonctions moléculaires de transport contenant 24o et études théoriques permettant de rationaliser leur comportement	197

3.2.1. Études théoriques des conformations moléculaires ainsi que des structures électroniques de 24	197
3.2.2. Formation des jonctions moléculaires	200
3.2.3. Modulation de la conductivité des jonctions moléculaires sous irradiations lumineuses	202
3.2.4. Calcul des spectres de transmittance des dispositifs préparés	206
3.2.5. Tests de fatigabilité des dispositifs : réalisation de plusieurs cycles d'ouvertures et de fermetures des unités photochromes	208
3.2.6. Modulation de la conductivité de jonctions moléculaires contenant le composé 24 lors d'une oxydation électrochimique	210
4. PRÉPARATION ET ÉTUDES PHYSICO-CHIMIQUES EN SOLUTION D'UN COMPLEXE TRIMÉTALLIQUE DE TYPE S-[RU]- DTE-[RU]-DTE-[RU]-S POUR LA RÉALISATION DE JONCTIONS MOLÉCULAIRES	213
4.1. Préparation du complexe 2700	213
4.1.1. Schéma rétrosynthétique pour la préparation du complexe 2700	213
4.1.2. Synthèse du complexe 2700	214
4.2. Étude du comportement photochrome ainsi que de l'oxydation électrochimique en solution du complexe 2700	215
4.2.1. Étude du comportement photochrome du complexe 2700	215
4.2.2. Étude de l'oxydation électrochimique en solution du complexe 2700	218
5. CONCLUSION	220
<u>CONCLUSION GÉNÉRALE</u>	227
<u>EXPERIMENTAL PART</u>	235

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'objectif de la microélectronique est de concevoir des composés à base de silicium toujours plus performants et possédant des tailles de plus en plus petites. La loi de Moore témoigne de la diminution d'années en années de la taille de ces circuits électroniques.¹ Une extrapolation de cette loi prédit qu'une taille limite permettant la fabrication de ces dispositifs sera un jour atteinte. La chimie moléculaire ou supramoléculaire pourrait permettre d'apporter quelques éléments afin de continuer cette course à la miniaturisation, au travers de la fabrication d'éléments de taille nanométrique.^{2,3} En effet, un certain nombre de composés organiques ou organométalliques ont déjà montré qu'ils pouvaient remplir des fonctions simples de l'électronique.⁴ L'adaptation sur des surfaces conductrices de ce genre de molécules^{5,6} a permis de réaliser des fils,⁷⁻⁹ des commutateurs,^{10,11} des diodes,^{12,13} ou encore des mémoires moléculaires.¹⁴ L'objectif recherché au laboratoire est la mise au point de nouvelles molécules pouvant remplir la fonction d'interrupteurs ou de fils moléculaires organométalliques.

Les fils moléculaires sont des molécules possédant des structures π -conjuguées et pouvant permettre le transport du courant après leur insertion entre deux électrodes conductrices.⁷⁻⁹ Alors qu'un certain nombre de molécules organiques ont été utilisées en ce sens, des composés intégrant des centres électro-actifs ont également été employés.¹⁵⁻¹⁹ En effet, ceux-ci peuvent permettre de changer le régime de transfert du courant entre deux électrodes, via l'insertion de charges sur les molécules. Cela peut permettre de réaliser des dispositifs possédant une fonction de blocage de coulomb. Au laboratoire, par exemple, des complexes à base de ruthénium possédant des propriétés d'oxydation à bas potentiel ont été largement développés et étudiés.²⁰⁻²⁴ Ces composés de type acétylure de ruthénium sont élaborés lors d'une réaction entre un ligand organique possédant une fonction alcyne libre et le composé métallique $[\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2]$ (dppe = diphénylphosphinoéthane), en présence d'un sel non coordonnant (Schéma 1). L'obtention de complexes de type bis(acétylure) non symétriques est également possible (Schéma 1). Cette famille de composés pourrait permettre la réalisation de fils moléculaires et autres objets pour l'électronique moléculaire avec une configuration conjuguée étendue contrairement à la plupart des systèmes organométalliques qui sont disposés tels des groupements terminaux.

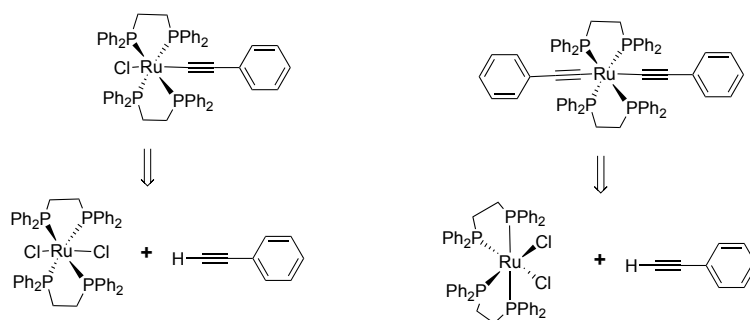


Schéma 1 : Complexe de type acétylure de ruthénium

Ces composés peuvent par ailleurs être oxydés de façon réversible à bas potentiel. Lors des processus redox, les ligands sont largement impliqués.^{25,26} En effet, des calculs théoriques ont montré la présence de densité de spin sur l'ensemble du chemin conjugué, dans le premier état oxydé.^{20,21,25-29} De plus, il est possible de moduler la contribution électronique des différents composants de ces complexes (métal, ligand) en modifiant le type de groupements (donneurs ou accepteurs d'électrons) présents sur leurs ligands phénylacétylène. En effet, pour les complexes *trans*-[ClRu(dppe)₂-C≡C-C₆H₄-R] (R = NO₂, H, OMe, NMe₂) représentés Figure 1, des études de résonance paramagnétique nucléaire (RPE), ainsi que des calculs théoriques (DFT), ont montré que la densité de spin sur l'atome de ruthénium varie en fonction des groupements R, donneurs ou accepteurs d'électrons, de 0.4 e⁻ (X = NO₂) à 0.2 e⁻ (X = NMe₂).²⁵

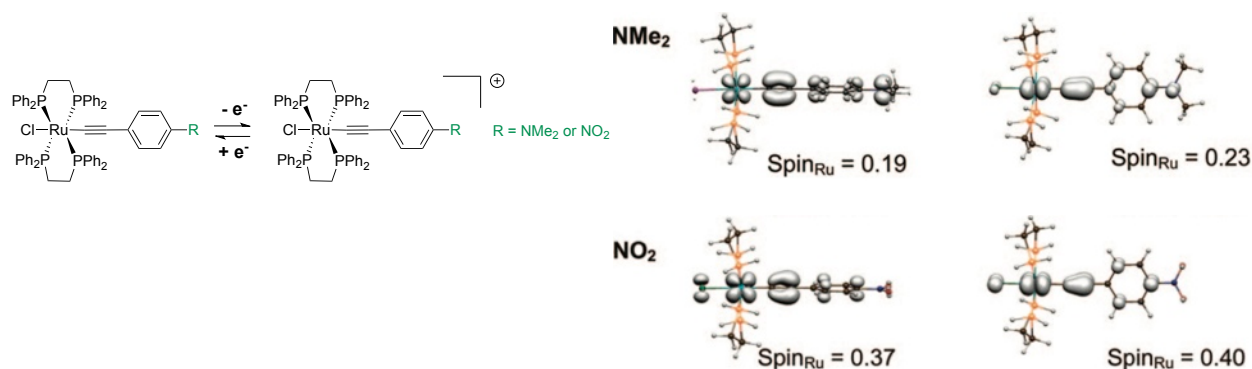


Figure 1 : Représentation de l'oxydation d'un acétylure de ruthénium (à gauche). Comparaison des densités de spin calculées pour toutes les conformations de complexes modèles [trans-Cl(η^2 -dppe)₂RuC≡C(4-C₆H₄X)]⁺ (X = NO₂ et NMe₂) (4-X⁺). Les densités de spin de Mulliken des atomes de ruthénium (Spin_{Ru}) sont aussi indiquées.²⁵

Ainsi, ce type de complexes a été utilisé pour moduler, via un stimulus redox, un certain nombre de propriétés telles que l'ONL,³⁰ ou plus récemment la luminescence d'un ion lanthanide.³¹ Ils ont été également employés pour la réalisation de fils moléculaires.^{15,16}

Plus récemment, au laboratoire, une seconde possibilité de commutation via un stimulus lumineux a été obtenue pour ces composés. En effet une unité photochrome dithiényléthène (DTE) dont la conjugaison électronique peut être modulée entre deux formes, à l'aide d'un stimulus lumineux,³² a été associée avec deux centres ruthénium pour former le complexe *trans*-[Cl–Ru(dppe)₂–C≡C–DTE–C≡C–Ru(dppe)₂–Cl] représenté Figure 2.³³ Alors que l'unité photochrome DTE présente bien des propriétés de cyclisation à l'aide de stimuli lumineux,^{34–36} la cyclisation a pu également être réalisée par voie redox à un potentiel exceptionnellement bas, grâce à la présence des groupes ruthénium.

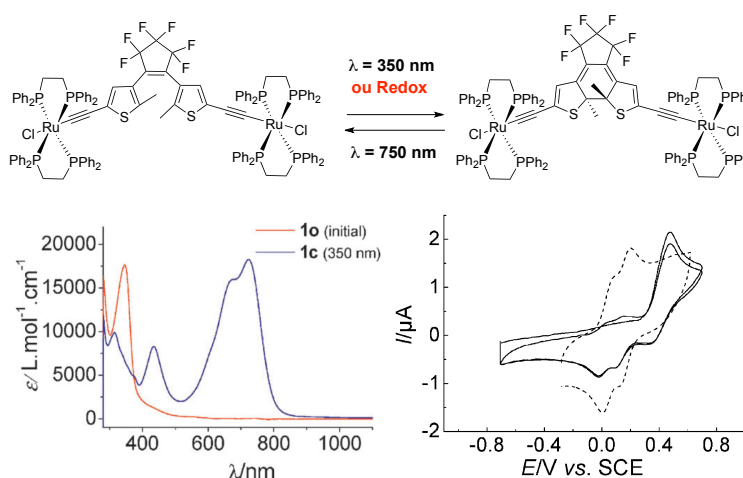


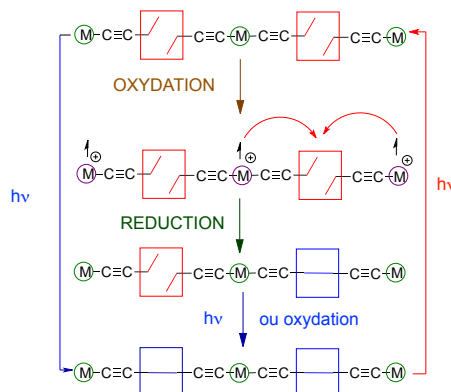
Figure 2 : Association d'une unité photochrome DTE et de deux centres ruthénium (en haut), spectre d'absorption UV-visible de la forme ouverte (en rouge) et fermée (en bleu) du composé (en bas à gauche), voltampéromogramme de la forme ouverte (traits pleins) et fermée (traits pointillés) du complexe (en bas à droite).³³

Nous avons donc souhaité utiliser les propriétés des complexes de ruthénium décrits ici, pour préparer et étudier de nouveaux fils et interrupteurs moléculaires plus complexes et permettant d'obtenir des dispositifs pour l'électronique moléculaire. En particulier, ces derniers pourront tirer profit des commutations par voie photochimique et électrochimique. Les travaux réalisés dans cette optique seront ainsi répartis au travers de cinq parties.

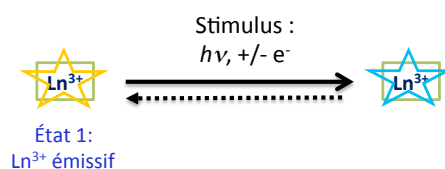
Dans une première partie, nous aborderons le concept de l'électronique moléculaire. Nous étudierons plusieurs exemples de systèmes moléculaires remplissant des fonctions de diodes, de fils ou encore de commutateurs. Ceux-ci pourront, dans certains cas, être adaptées sur des surfaces métalliques pour former des dispositifs. Nous nous attarderons plus longuement sur la famille des commutateurs moléculaires qui nous intéressent, les DTE, et nous illustrerons nos propos avec des exemples de la littérature.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

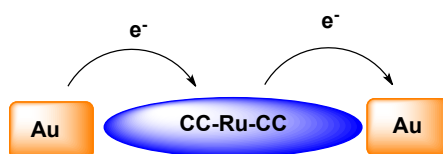
Le chapitre 2 présentera la préparation d'un complexe trimétallique de ruthénium possédant deux unités DTE identiques, dans le but de contrôler leur fermeture successive à l'aide des stimulus lumineux et électrochimiques. Ceci n'a jamais été réalisé auparavant.



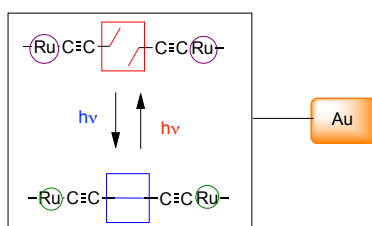
Le chapitre 3 présentera une association d'un ion d'ytterbium à un ligand possédant une unité DTE, dans le but de commuter la luminescence du centre lanthanide. Ce processus est espéré via un piégeage de la sensibilisation de l'ion lanthanide à l'aide de l'unité photochrome. Ce piégeage est également envisagé par voie redox, avec un composé qui contiendra en plus des deux éléments du composé précédent, un centre acétylure de ruthénium.



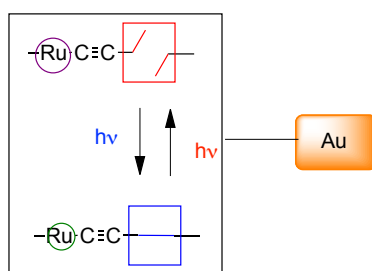
Dans le chapitre 4 sera présenté la synthèse et les caractérisations physico-chimiques de nouveaux fils moléculaires de ruthénium portant des fonctions de type thiols, devant permettre une connexion de la molécule avec des surfaces métalliques d'or, pour effectuer des mesures de conductivité. Nous espérons que ces fils moléculaires posséderont des propriétés originales permettant de remplir la fonction de blocage de Coulomb.



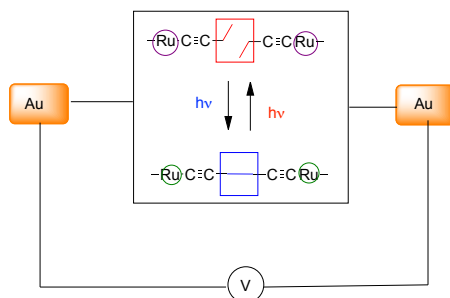
Le chapitre 5 abordera la synthèse et la caractérisation de plusieurs commutateurs organométalliques possédant des réponses à des stimuli lumineux et redox, ainsi que leur adaptation sur des surfaces métalliques. Ceux-ci posséderont des fonctions d'accroches de type thiol pour leurs adaptations sur des surfaces métalliques. Nous espérons ainsi pouvoir dans un premier temps modifier les propriétés d'absorptions UV-visible ainsi que le potentiel d'oxydation de surfaces métalliques à l'aide d'un complexe bimétallique de ruthénium de type $[\text{Ru}]\text{-DTE-}[\text{Ru}]\text{-S}$, où S représente une fonction d'accroche.



Nous espérons également parvenir à moduler la vitesse de transfert d'électron entre une surface métallique et un centre électro-actif à l'aide d'une unité DTE insérée dans un complexe monométallique de type $[\text{Ru}]\text{-DTE-S}$.



Dans un dernier temps, nous espérons pouvoir moduler la conductivité de jonctions moléculaires possédant des électrodes métalliques d'or à l'aide de deux complexes bimétalliques : $\text{S-}[\text{Ru}]\text{-DTE-}[\text{Ru}]\text{-S}$ et trimétallique : $\text{S-}[\text{Ru}]\text{-DTE-}[\text{Ru}]\text{-DTE-}[\text{Ru}]\text{-S}$.



Références bibliographiques

- (1) Moore, G. E. *Electronics* **1965**, 38.
- (2) Jalabert, A.; Amara, A.; Clermidy, F. *Molecular Electronics Materials, Devices and Applications*; Springer Science Business Media B.V, 2008.
- (3) Lehn, J.-M. *Supramolecular Chemistry, Concept and perspectives* **1995**, VCH Weinheim.
- (4) Carroll, R. L.; Gorman, C. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4378.
- (5) Heath, J. R.; Ratner, M. A. *Physics Today* **2003**, 56, 43.
- (6) Joachim, C.; Gimzewski, J. K.; Aviram, A. *Nature* **2000**, 408, 541.
- (7) Lu, Q.; Liu, K.; Zhang, H.; Du, Z.; Wang, X.; Wang, F. *ACS Nano* **2009**, 3, 3861.
- (8) Luo, L.; Choi, S. H.; Frisbie, C. D. *Chem. Mater.* **2010**, 23, 631.
- (9) Tao, N. J. *Nat Nano* **2006**, 1, 173.
- (10) van der Molen, S. J.; Liljeroth, P. *J. Phys.: Condens. Matter* **2010**, 22, 133001.
- (11) Canevet, D.; Salle, M.; Zhang, G.; Zhang, D.; Zhu, D. *Chem. Commun.* **2009**, 2245.
- (12) Xu, T.; Peterson, I. R.; Lakshmikantham, M. V.; Metzger, R. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1749.
- (13) Kushmerick, J. G.; Holt, D. B.; Yang, J. C.; Naciri, J.; Moore, M. H.; Shashidhar, R. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89, 086802.
- (14) Liu, Z.; Yasserli, A. A.; Lindsey, J. S.; Bocian, D. F. *Science* **2003**, 302, 1543.
- (15) Kim; Beebe, J. M.; Olivier, C. I.; Rigaut, S. p.; Touchard, D.; Kushmerick, J. G.; Zhu, X. Y.; Frisbie, C. D. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 7521.
- (16) Luo, L.; Benameur, A.; Brignou, P.; Choi, S. H.; Rigaut, S.; Frisbie, C. D. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 19955.
- (17) Mahapatro, A. K.; Ying, J.; Ren, T.; Janes, D. B. *Nano Lett.* **2008**, 8, 2131.
- (18) Tuccitto, N.; Ferri, V.; Cavazzini, M.; Quici, S.; Zhavnerko, G.; Licciardello, A.; Rampi, M. A. *Nat Mater* **2009**, 8, 41.
- (19) Sedghi, G.; Sawada, K.; Esdaile, L. J.; Hoffmann, M.; Anderson, H. L.; Bethell, D.; Haiss, W.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8582.
- (20) Rigaut, S.; Massue, J.; Touchard, D.; Fillaut, J.-L.; Golhen, S.; Dixneuf, P. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4513.
- (21) Vacher, A.; Benameur, A.; Ndiaye, C. M.; Touchard, D.; Rigaut, S. *Organometallics* **2009**, 28, 6096.
- (22) Olivier, C.; Costuas, K.; Choua, S.; Maurel, V.; Turek, P.; Saillard, J.-Y.; Touchard, D.; Rigaut, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 5638.
- (23) Benameur, A.; Brignou, P.; Di Piazza, E.; Hervault, Y.-M.; Norel, L.; Rigaut, S. *New J. Chem.* **2011**, 35, 2105.
- (24) Pevny, F.; Di Piazza, E.; Norel, L.; Drescher, M.; Winter, R. F.; Rigaut, S. *Organometallics* **2010**, 29, 5912.
- (25) Gauthier, N.; Tchouar, N.; Justaud, F.; Argouarch, G.; Cifuentes, M. P.; Toupet, L.; Touchard, D.; Halet, J.-F. o.; Rigaut, S.; Humphrey, M. G.; Costuas, K.; Paul, F. *Organometallics* **2009**, 28, 2253.
- (26) Costuas, K.; Rigaut, S. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 5643.
- (27) Zális, S.; Winter, R. F.; Kaim, W. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 1383.
- (28) Rigaut, S.; Olivier, C.; Costuas, K.; Choua, S.; Fadhel, O.; Massue, J.; Turek, P.; Saillard, J.-Y.; Dixneuf, P. H.; Touchard, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 5859.
- (29) Olivier, C.; Kim, B.; Touchard, D.; Rigaut, S. *Organometallics* **2008**, 27, 509.

- (30) Samoc, M.; Gauthier, N.; Cifuentes, M. P.; Paul, F.; Lapinte, C.; Humphrey, M. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7376.
- (31) Di Piazza, E.; Norel, L.; Costuas, K.; Bourdolle, A.; Rigaut, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6174.
- (32) Bouas-Laurent, H.; Dürr, H. *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 639.
- (33) Liu, Y.; Lagrost, C.; Costuas, K.; Tchouar, N.; Bozec, H. L.; Rigaut, S. *Chem. Commun.* **2008**, 6117.
- (34) Guirado, G.; Coudret, C.; Hliwa, M.; Launay, J.-P. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17445.
- (35) Browne, W. R.; de Jong, J. J. D.; Kudernac, T.; Walko, M.; Lucas, L. N.; Uchida, K.; van Esch, J. H.; L., F. B. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6430
- (36) Browne, W. R.; de Jong, J. J. D.; Kudernac, T.; Walko, M.; Lucas, L. N.; Uchida, K.; van Esch, J. H.; L., F. B. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6414

CHAPITRE 1 :

SYSTÈMES MOLÉCULAIRES COMMUTABLES

1. L'ÉLECTRONIQUE MOLÉCULAIRE

Ces dernières années, les progrès dans la conception d'un grand nombre d'appareils électroniques ont permis d'augmenter grandement les quantités d'informations à stocker et à manipuler. Cela a engendré une stimulation pour la recherche de commutateurs et de mémoires aux tailles de plus en plus petites, allant jusqu'à celles des molécules.

En effet, depuis quelques années, il apparaît de plus en plus clair que nous arrivons à un point d'inflexion technologique, quant à la miniaturisation des composés électroniques et aux techniques utilisées dans ce domaine. Alors que les experts industriels débattent de la réduction de la taille des transistors, prévue au travers de la loi de Moore au delà de 2015, une chose est certaine par rapport au futur de l'électronique : "personne ne sait vraiment quelle sera la taille, la nature ou la physique des composants électroniques de demain".¹

"There is plenty of room at the bottom".² Pendant des années, l'idée présente derrière la célèbre citation de Feymann a été la base de nombreuses inspirations. Cependant, durant des décennies, un grand nombre de physiciens ont pensé que, tôt ou tard, seraient atteintes les limites de la microélectronique utilisée actuellement, via les limites technologiques, et celles de la physique fondamentale. En effet, des prévisions, basées sur des publications relatives aux feuilles de routes internationales des technologies pour les semi-conducteurs (ITRS),³ ont établies que les systèmes à base d'oxydes métalliques ne seraient viables seulement encore pour une quinzaine d'années. Leur fabrication sera alors limitée lorsque leur taille minimale atteindra 22 nm.

Par ailleurs, le futur de l'industrie des semi-conducteurs est intimement lié à leurs coûts de fabrication, et pas seulement aux demandes des consommateurs. Chaque nouvelle génération de puce électronique apporte son lot de nouvelles fonctionnalités, particulièrement une amélioration de la vitesse de transfert des données et une baisse de la consommation électrique. Naturellement, le désavantage de ce processus est que chaque nouvelle génération de composés électroniques coûte de plus en plus cher, en termes de développement technologique. C'est aussi la raison pour laquelle, les industriels évaluent de plus en plus attentivement le potentiel de la nanoélectronique moléculaire, en terme de réduction des coûts (et de densité d'intégration des dispositifs). Il s'agirait ici d'intégrer des molécules au sein des dispositifs électroniques.

Les techniques d'auto-assemblage des molécules,⁴ devraient permettre de révolutionner la façon avec laquelle les puces électroniques sont confectionnées, et espérons-le, également diminuer, ou du moins stabiliser les coûts de fabrications de celles-ci.

Ainsi, dans une approche préalable à un assemblage de molécules au sein d'éléments électroniques, un certain nombre de molécules remplissant des fonctions simples de l'électronique moléculaire ont été préparées. Ils s'agit de composés possédant des propriétés de fils, de diodes, ou encore de commutateurs.⁵

Ainsi dans ce chapitre, il sera présenté et illustré brièvement les concepts de fils, de diodes, de commutateurs et de mémoires moléculaires. Ensuite seront présentés, plus en détail, certains commutateurs moléculaires avec les nombreuses possibilités de communication qu'ils présentent en terme de stimuli et de propriétés.

2. PRÉSENTATION DE QUELQUES EXEMPLES D'ÉLÉMENTS DE L'ÉLECTRONIQUE MOLÉCULAIRE

Nous allons, dans cette partie présenter les concepts de fils, de diodes, et de commutateurs moléculaires, en illustrant chaque cas avec des exemples représentatifs. Nous focaliserons ensuite notre attention sur cette dernière famille d'éléments de l'électronique moléculaire, en détaillant les propriétés qui sont commutables, ainsi que les stimuli qui peuvent être utilisés. Les trois premiers éléments seront succinctement évoqués.

2.1. EXEMPLE DE FIL MOLÉCULAIRE

Les fils moléculaires sont des molécules comportant une structure π -conjuguée, capables de conduire le courant sur des distances pouvant aller jusqu'à environ 100 nm (Figure 1).⁶ Les propriétés de conduction de ces composés peuvent être mesurées, après la connexion de celles-ci avec des électrodes conductrices afin de former des jonctions moléculaires. Les mécanismes de transfert de charges d'une électrode à une autre au sein de ces systèmes varient avec la taille et la nature des molécules mesurées. Pour une taille comprise entre 0 et 4 nm, un phénomène dit de "tunneling" se produit à l'intérieur du système. Il s'agit dans ce cas, d'un transfert direct d'électron d'une électrode à l'autre du dispositif, sans aucun temps de rétention au niveau de la molécule insérée. Au contraire, pour des composés de taille supérieure, les charges sont injectées à partir d'une électrode, dans les orbitales des molécules, et conduites le long de celles-ci par le champ électrique appliqué au système. Le mécanisme de transport du courant au travers de ces composés est alors appelé "hopping".

L'un des enjeux fondamental de cette discipline est de comprendre le lien entre les architectures moléculaires de ces fils et leurs propriétés de conduction. Il s'agit, aussi, de comprendre l'importance de la résistance de la fonction d'attache de ces composés aux surfaces métalliques, lors de mesures de conductivité. Il paraît également important de comprendre, à quel point, la résistance de dispositifs contenant ce type de molécules augmente avec la taille des composés qui sont étudiés.

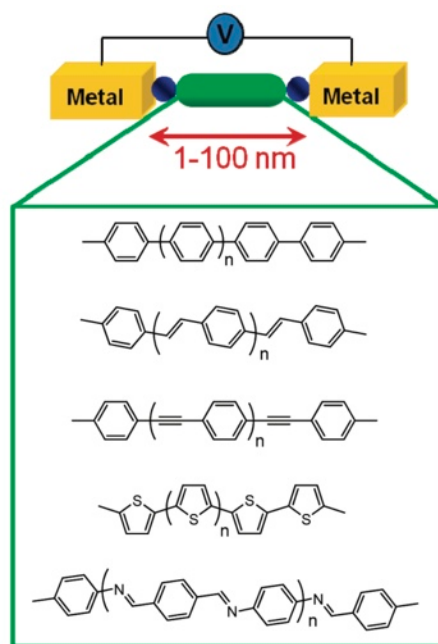


Figure 1 : Représentation schématique de longs fils moléculaires connectés entre des électrodes métalliques, dans une jonction moléculaire.⁶

Le système développé par *Wang et coll.* peut être étudié, afin d'observer l'évolution du mécanisme de conduction, en fonction de la longueur de fils moléculaires insérés dans des dispositifs (Figure 2).⁷ Les auteurs ont en effet préparé des monocouches à partir des composés (**OPE1-7**) à motifs phénylacétylènes représentés Figure 2. Ces composés ont ensuite été insérés dans des dispositifs de mesure via une technique dite "molecular break junctions". Les courbes courant-tension de chacun des sept composés ont été mesurées par une technique de microscopie à effet tunnel (STM) dans une gamme de potentiel entre $E = 0\text{V}$ et 0.4V . Les auteurs ont ainsi pu extrapoler les valeurs des résistances (R) des fils au passage du courant dans les dispositifs. Les courbes $\ln(R) = f(L)$, où L représente la taille de chaque composé ont pu être tracées. Une transition claire de la résistance moléculaire, en fonction de la longueur des composés a été observé entre **OPE3** et **OPE4**. Celle-ci indique que le mécanisme de transport de charge se produisant dans les dispositifs contenant **OPE1-3** (tunneling) est différente de ceux contenant **OPE4-7** (hopping). Cet exemple démontre bien l'évo-

lution du mécanisme de transport de charges de fils moléculaires en fonction de leur longueur, lors de mesure de leur conductivité.

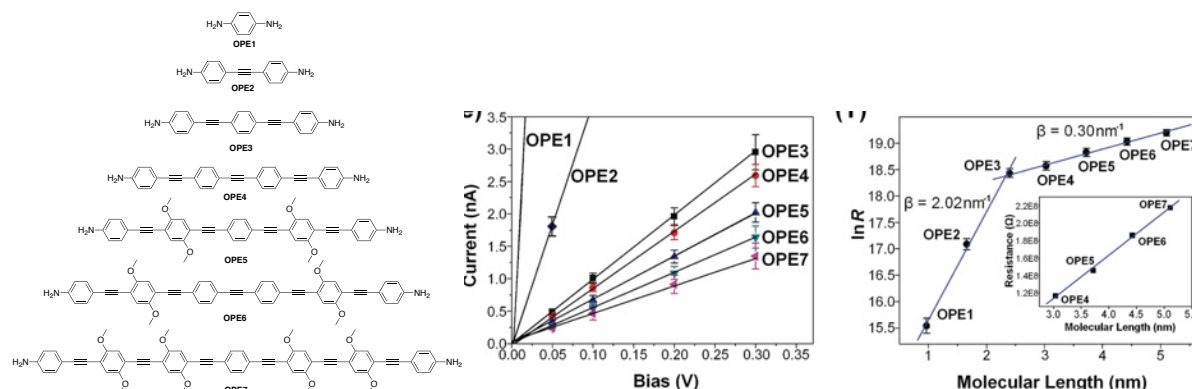


Figure 2 : Fils moléculaires à base de fragments phénylacétylène (à gauche), courbes $i = f(V)$ correspondantes (au centre), courbe logarithmique de la résistance des différents fils moléculaires en fonction de leurs longueurs (à droite).⁷

Un paramètre pouvant également influencer le mécanisme de transport de charge de fils moléculaires, dans des dispositifs de mesure, peut être la présence de groupements donneurs et accepteurs, situés de part et d'autre d'un pont conjugué.⁸ Une autre alternative de la modification du mécanisme de transport de charge peut consister en l'insertion de groupements électro-actifs au sein de ces composés. Ceci peut favoriser la génération de charges sur ces fils moléculaires, insérés dans les dispositifs de mesure et, donc le mécanisme par sauts.^{9,10} Cette dernière alternative sera développée de façon approfondie dans le chapitre 3.

2.2. EXEMPLE DE DIODE MOLÉCULAIRE

Les diodes ou redresseurs sont des éléments électroniques ne laissant passer le courant que dans une seule direction à un potentiel donné. Afin qu'une molécule, développe cette propriété et puisse être utilisée dans un système électronique, elle doit posséder une structure asymétrique, à savoir qu'une de ses parties doit présenter une affinité avec une électrode chargée négativement, l'anode et une autre partie avec l'électrode chargée positivement, la cathode. Il s'agit donc de molécules possédant un groupement accepteur d'électrons et un groupement donneur d'électrons, tous les deux séparés par un pont et qui seront disposées entre deux électrodes, tel que l'exemple imaginé, mais jamais réalisé, représenté Figure 3. L'application de courant positif sur le système via l'anode engendrera

la création d'un état à charges séparées, sur la molécule caractérisée par un transfert de charge de l'état LUMO-A, du groupement accepteur vers l'autre HOMO-D du donneur, puis vers la cathode. La structure de ce type de molécules facilite le passage du courant dans le sens décrit, entre les deux électrodes, du fait de niveaux énergétiques facilement accessibles. Le passage du courant dans l'autre sens du système nécessiterait en effet d'appliquer un potentiel plus élevé pour peupler le niveau LUMO-D du groupement donneur.

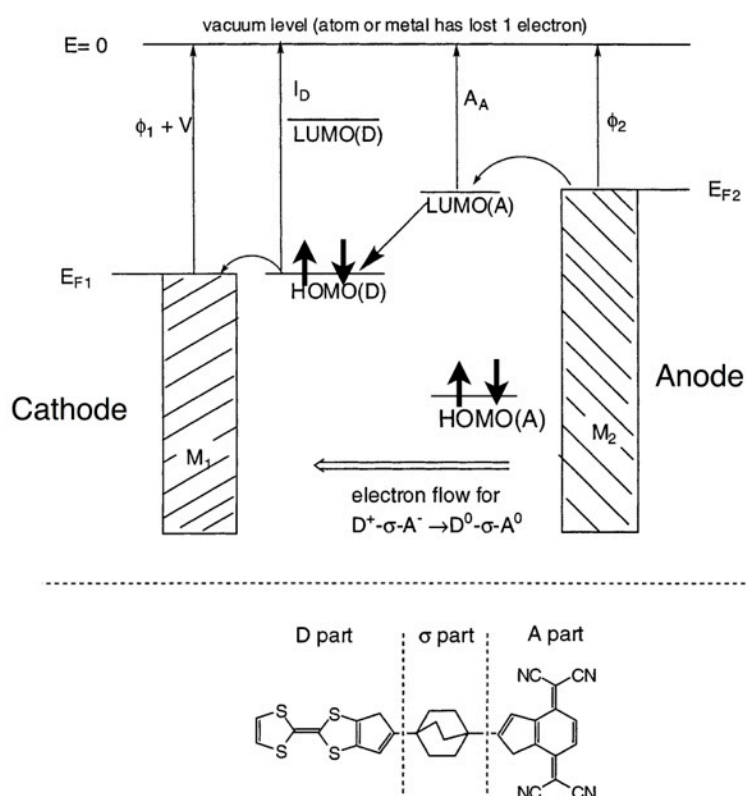


Figure 3 : Molécule imaginée de type D-σ-A (en bas) et schéma du transfert d'électron de l'état zwitterion $D^+-\sigma-A^-$ vers l'état initial $D^0-\sigma-A^0$, lorsque la molécule a été placée entre deux électrodes M₁ et M₂ (en haut).¹¹

De nombreux exemples ont été développés, depuis le premier système imaginé par *Aviram et Ratner* (Figure 3) en reliant une unité TTF (Tétrathiafulvalène) à une unité TCNQ (Tétracyanoquinodiméthane) par un espaceur non conjugué.¹² On peut, ainsi, citer l'exemple préparé par *Metzger et coll.*, qui représente un assemblage de monocouches auto-assemblées d'héxadécyl-quinolinium-tricyanoquinodiméthanide ($-C_{16}H_{33}-Q-CNQ$), disposées sur une électrode conductrice d'or et recouvertes par une autre électrode conductrice d'aluminium ou de magnésium (Figure 4).¹³ Il a été mesuré dans ce cas un redressement de la valeur du courant, d'un facteur d'environ 30. Après plu-

sieurs cycles de rectification du courant, la valeur du courant diminue. Ce phénomène a été attribué à une réorientation des molécules des monocouches, lors du passage du courant entre les électrodes.

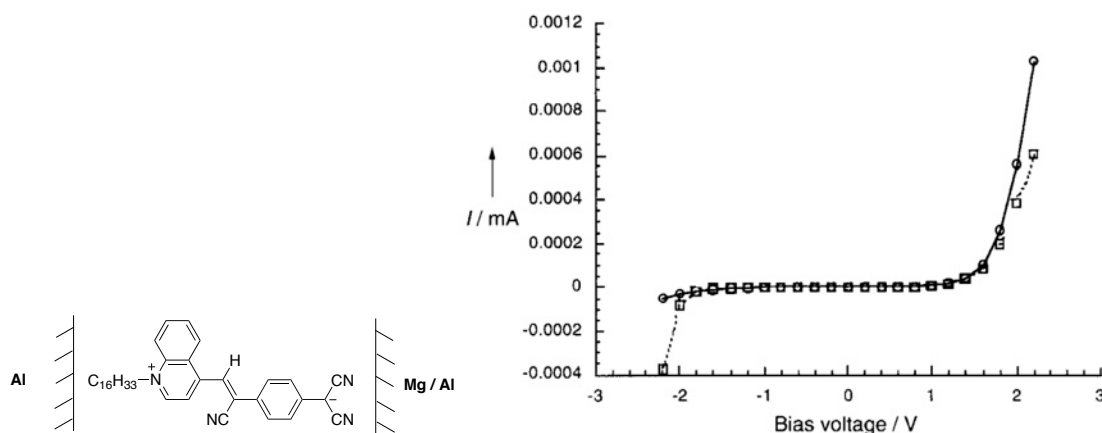


Figure 4 : Courbe intensité-courant d'un dispositif contenant des monocouches du composé représenté à côté. 1^{er} cycle : cercles et ligne solides, 5^{ème} cycle : carrés et lignes pointillées.¹³

Kushmerick et coll. ont mis au point un dispositif de rectification du courant à partir des composés **1** et **2** de type oligo(phenylacétylène), portant à leurs extrémités une ou plusieurs fonction thioacétate (Figure 5).¹⁴ Des monocouches auto-assemblées de ces composés ont été insérées entre deux électrodes conductrices d'or, afin de former des jonctions croisées à effet tunnel, telles que représentées Figure 5. Ce dispositif de mesure, possédant deux électrodes de nature (d'or et de titane) différente qui sont disposées de manière orthogonale favorise une rectification du courant. En effet, il permet un transfert des charges, facilité dans une direction pour les composés mesurés. Les valeurs des courants lors d'un balayage de potentiel d'un dispositif contenant le composé **2**, possédant une asymétrie structurale, ont été mesurées. Le tracé $i = f(V)$ représenté Figure 5 permet d'observer que ces jonctions moléculaires ne permettent le passage du courant que dans une direction et à partir de $E = 1.0$ V.

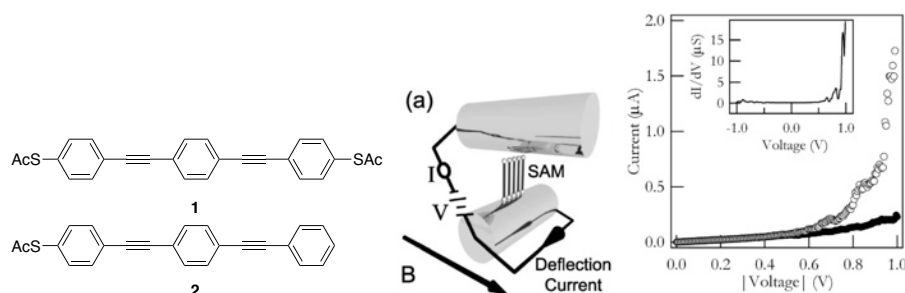


Figure 5 : Composés **1** et **2** utilisés pour des mesures de rectification du courant (à gauche), représentation du dispositif de mesure (au centre), courbe $i = f(V)$ du composé **2** inséré, dans un dispositif de mesure.¹⁴

3. LES COMMUTATEURS MOLÉCULAIRES

La grande famille de composants de l'électronique moléculaire, qui sera mentionnée dans ce chapitre et à laquelle nous nous intéresserons tout particulièrement est celle des commutateurs moléculaires. Ce sont des systèmes inter-convertibles entre deux états stables sous l'influence d'un ou plusieurs stimuli pouvant être lumineux, électrique, mécanique ou encore relatif à une réaction chimique (Schéma 1). Chacun de ces deux états possède des propriétés, magnétiques, ou encore de conduction électrique distinctes. Comme leurs homologues macroscopiques, ils sont capables de contrôler un certain nombre de fonctions et de propriétés de matériaux et de dispositifs.¹⁵

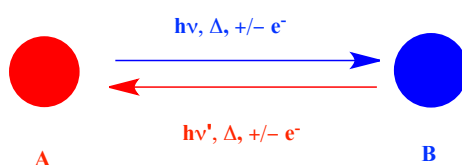


Schéma 1 : Représentation schématique d'un commutateur moléculaire

Nous allons, dans la suite de ce manuscrit, présenter les types majeurs de stimuli déjà utilisés, afin de modifier les propriétés d'interrupteurs moléculaires. Ainsi, nous étudierons brièvement des systèmes de commutation utilisant des stimuli électrochimiques, chimiques, mécaniques. Ensuite, nous porterons particulièrement notre attention sur les composés présentant une commutation de leurs propriétés optiques ou magnétiques à l'aide d'un stimulus lumineux.

3.1. COMMUTATEURS MOLÉCULAIRES UTILISANT UN STIMULUS ÉLECTROCHIMIQUE

L'utilisation d'un stimulus redox peut être envisagée pour modifier l'état d'un composé électroactif. Des composés possédant des états d'oxydations stables peuvent permettre l'élaboration de dispositifs appelés mémoires moléculaires lors de leur adaptation sur une surface métallique conductrice.¹⁶ Des composés possédant un centre électroactif et qui présentent une affinité avec des cations métalliques peuvent permettre d'obtenir des systèmes dont l'interaction avec ces ions est commutable par un stimulus électrochimique.¹⁷

Bocian et coll. ont préparé, au travers du greffage d'un composé de type porphyrine de zinc sur une surface de silicium, un dispositif remplissant la fonction de mémoire moléculaire (Figure 6).¹⁶ En effet, ce système possède deux états redox stables. L'écriture de l'information se fait lors d'une oxydation du composé, alors que la lecture se fait par la mesure du courant de ce dispositif à un potentiel donné. Les auteurs ont, par ailleurs, étudié la stabilité du système et ont observé qu'il démontrait une parfaite résistance, sans dégradation, à de très fortes températures (400 °C, alors qu'à titre de comparaison les complexes de type ferrocène se décomposent à 200°C), ainsi qu'à de nombreux cycles d'oxydation.

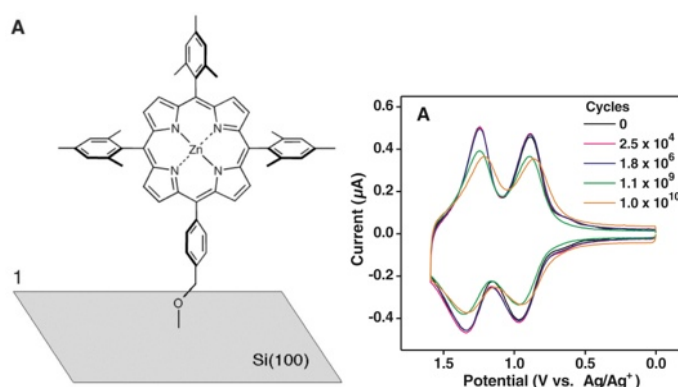


Figure 6 : Porphyrine greffée sur une surface de silicium (à gauche) et voltampérogrammes des dispositifs après 10^{12} cycles d'oxydation et de réduction.¹⁶

3.2. COMMUTATEURS MOLÉCULAIRES UTILISANT UN STIMULUS CHIMIQUE

Certains composés organiques ou organométalliques peuvent jouer un rôle important dans la détection, dans des conditions in-vivo, de cations métalliques, ayant un impact sur des constantes biologiques d'êtres vivants. Dans ce but, les propriétés optiques ou électrochimiques d'un certain nombre de molécules possédant des sites de chélation à des ions métalliques peuvent être modulées, lors d'interactions avec des anions, cations ou autres molécules non chargées.^{18,19}

Dans un registre plus fondamental, *Yao et coll.* ont récemment mis au point un système à motif azadiène-pyrène permettant de rendre le système très fluorescent, après l'ajout de différents cations métalliques (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} ...) en solution (Figure 7).²⁰ Les auteurs ont observé qu'une fluorescence très prononcée du système apparaissait lors de l'ajout d'ions Hg^{2+} . Cela est dû au fait que la géométrie adoptée par la molécule, lors de la complexation du cation, engendre la formation d'ex-

cimères très émissifs. Ce procédé est ici complètement réversible, puisque l'ajout d'une solution de Na_2S permet de retrouver la fluorescence initiale du système.

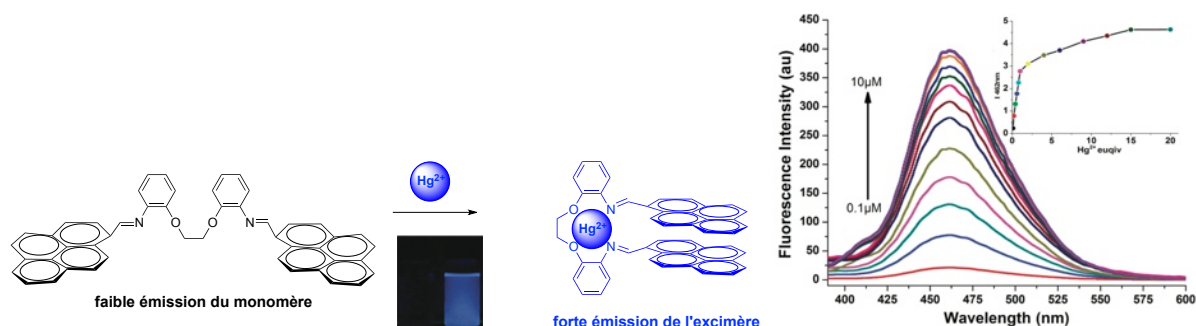


Figure 7 : Système reconnaissant la présence d'ions mercures (à gauche), modulation du spectre de fluorescence du composé détecteur d'ion mercure (1 μM) dans un tampon HEPES (50 mM, pH = 7.2) lors de l'ajout progressif de différentes quantités d'ions Hg^{2+} . L'excitation a été réalisée à 365 nm. L'insert représente l'intensité de fluorescence à 462 nm en fonction de la concentration d'ions Hg^{2+} (à droite).²⁰

Sallé et coll. ont, quant à eux, adapté sur une surface métallique un composé permettant une reconnaissance de différents cations métalliques (Figure 8, à gauche).¹⁷ En effet, un composé comportant une unité électroactive de type tétrathiafulvalène (TTF), ainsi qu'un centre polyéthoxy(éthylsulfanyle) permettant un piégeage de cations métalliques, a été greffé sur une surface de platine. Lors de l'addition d'un équivalent d'ions Pb^{2+} (d'une solution de $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$) dans une solution d'électrolyte contenant le dispositif, le premier des deux potentiels d'oxydations réversibles, attribué à l'unité TTF a disparu, au profit d'un nouveau système redox, situé 120 mV plus haut en potentiel. Celui-ci a été attribué à l'oxydation de l'adduit formé, TTF-Pb. Cette attribution a été effectuée car aucun changement sur le voltampérogramme n'a été observé lors de l'ajout d'ions Pb^{2+} supplémentaires. Le deuxième système redox observé sur le voltampérogramme correspond, quant à lui, à la seconde oxydation des unités TTF du composé. Un titrage des ions Pb^{2+} résiduels lors des processus d'oxydation a également été réalisé par spectroscopie d'absorption atomique. Celui-ci a permis de montrer que la seconde oxydation du composé engendrait une éjection des cations piégés par le composé. Cela a été attribué à la présence d'un système trop chargé pour contenir les ions Pb^{2+} . Ce système est donc un exemple montrant la possibilité de réaliser et de commuter de façon électrochimique la détection de cations métalliques.

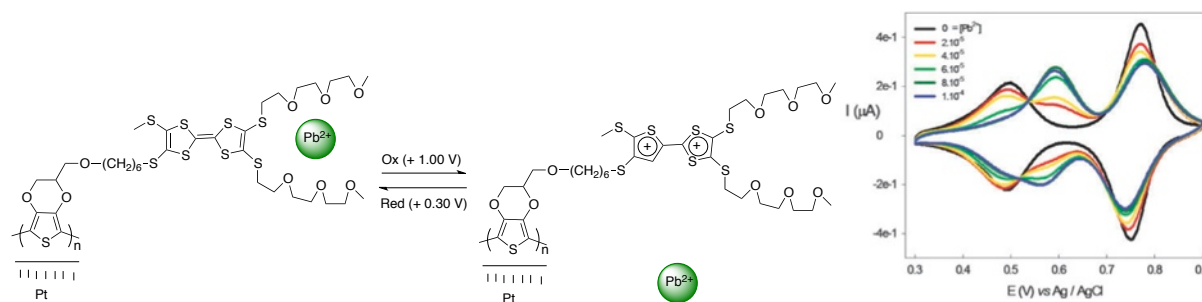


Figure 8 : Composé électro-actif à motif TTF immobilisé sur une surface de platine pour une détection électrochimique de la chélation d'ions Pb^{2+} (à gauche), voltampérogrammes enregistrés lors d'ajouts successifs d'ions Pb^{2+} (à droite).¹⁷

3.3. COMMUTATEURS MOLÉCULAIRES UTILISANT UN STIMULUS MÉCANIQUE

Le terme “tribochromisme” (du grec tribos frottement, khroma couleur) a été introduit pour la première fois par *Heller et coll.* en 2000 pour décrire le changement de couleur des cristaux du composé représenté Figure 9 après un frottement mécanique.²¹ La forme colorée alors obtenue est stable et ne subit pas de changement réversible d'état, lorsqu'elle est conservée dans l'obscurité, après chauffage ou après dissolution dans un solvant organique.

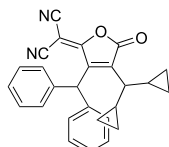


Figure 9 : Premier composé décrit possédant des propriétés de tribochromisme

À contrario, le mécanochromisme se caractérise par un retour à la couleur initiale induit par chauffage ou recristallisation du composé. Ce mécanisme a été décrit au travers du système à base d'avo-benzène complexé à un centre difluoroboré, déposé en film sur du papier par *Fraser et coll.* (Figure 10).²² Les auteurs ont, en effet, observé sous excitation lumineuse ultraviolette (UV), une modification de la longueur d'onde d'émission de la fluorescence du papier, lors d'un grattage de celui-ci avec une pointe. La luminescence initiale du film a été restaurée par chauffage.

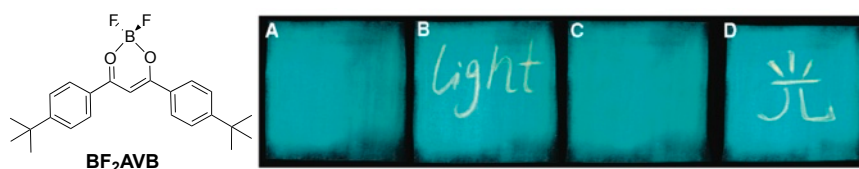


Figure 10 : (A) Émission fluorescente ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) d'un film solide de BF₂AVB déposé sur un papier de pesée. (B) Fluorescence mecano-chromique de "light" écrit avec une pointe à extrémité de coton. (C) Emission initiale du film restaurée par chauffage pendant 3 à 5 s. (D) Fluorescence mechanochromique démontrée par l'écriture du caractère "light".²²

Ces systèmes semblent particulièrement prometteurs pour l'obtention de systèmes comportant des émissions lumineuses à plusieurs longueurs d'ondes. Cependant, les mécanismes expliquant ces modifications, lors de l'application d'un stimulus mécanique, ne sont pas encore clairement déterminés.

4. COMMUTATEURS MOLÉCULAIRES UTILISANT UN STIMULUS OPTIQUE

Nous allons tout d'abord, dans cette partie, présenter et définir le concept de commutateurs moléculaires, aussi appelés composés photochromes (du grec, lumière "photo" et couleur "chrome"), qui possèdent la propriété de pouvoir modifier leurs couleurs à l'aide d'un stimulus optique. Ces composés pourront être utilisés pour modifier, par exemple, des propriétés de magnétisme ou de luminescence de groupements qui leur seront associés.²³ Ces composés peuvent ainsi être envisagés pour modifier différents types de propriété de surfaces sur lesquelles ils seront greffés. Nous présenterons, ainsi, dans cette partie les structures et les familles les plus couramment utilisées de composés photochromes, ainsi que les modifications structurales qu'elles subissent lors d'irradiations lumineuses.

4.1. LE PHOTOCHROMISME

Le photochromisme est la transformation réversible entre deux formes A et B, isomères du composé, dans une direction ou l'autre par absorption d'un rayonnement électromagnétique. Les deux formes du système présentent des spectres d'absorption différents tels que représenté Figure 11.²⁴ La forme stable A est transformée après irradiation en la forme B. La réaction retour peut, se pro-

duire de façon thermique (photochromisme de type T) ou photochimiquement (photochromisme de type P).

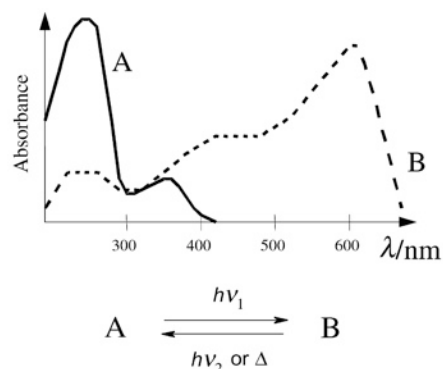


Figure 11 : Spectres d'absorptions UV-visible d'un composé photochrome sous sa forme A initiale (courbe noire) et sous celle obtenue B après irradiation dans sa bande d'absorption.²⁴

Les systèmes organiques photochromes impliquent des réactions unimoléculaires et les molécules photochromes les plus courantes possèdent une forme A incolore ou faiblement jaune et une forme B colorée (généralement rouge ou bleue). Ce phénomène se réfère au photochromisme positif. Il est considéré comme négatif ou inverse lorsque $\lambda_{\max}(A) > \lambda_{\max}(B)$.

Un certain nombre de familles de composés photochromes ont été développés depuis la découverte du phénomène par Fritzsche en 1867, lorsqu'il a observé et décrit la décoloration d'une solution orangée de tetracène à la lumière du jour et sa recoloration dans l'obscurité.²⁵ Parmi ceux-ci, nous pouvons citer par exemple dans un premier temps les fulgides.²⁶ Ce sont des composés pouvant être isomérisés d'une configuration *trans* en une autre *cis* toutes les deux incolores, à l'aide d'irradiations lumineuses UV. Les formes *cis* de ces composés peuvent ensuite être cyclisées, à l'aide d'irradiations lumineuses de même énergie vers une forme colorée, tel que représenté au travers de l'exemple de Yokoyama et coll. Figure 12.²⁷

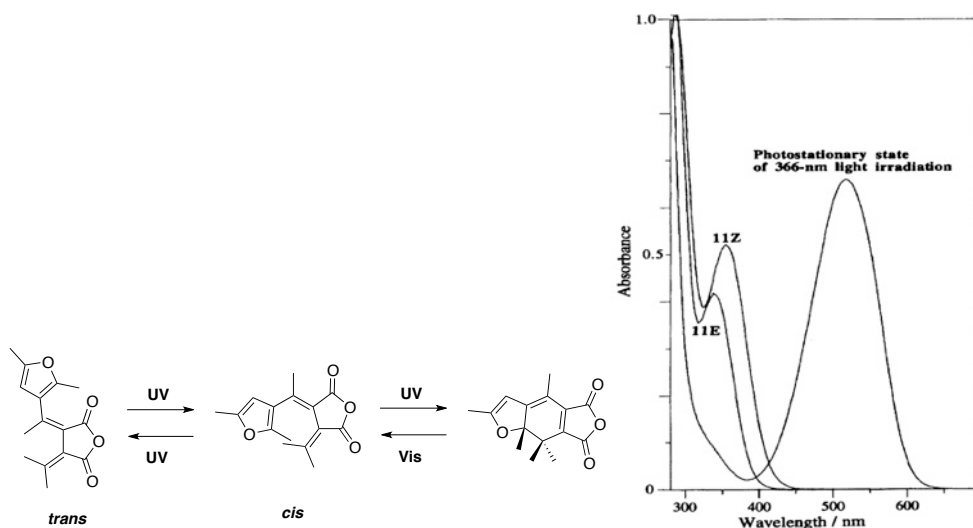


Figure 12 : Composé photochrome de type fulgide (à gauche) et les spectres d'absorptions des formes associées (à droite).²⁷

Les composés de la famille des salicylidène-aniline sont un autre type de composés photochromes que nous pouvons évoquer. Ils ont été découverts par *Senier et coll.* au début du 20^{ème} siècle,²⁸ et le photochromisme de ceux-ci a été mis en évidence par *Cohen et coll.* en 1964.²⁹ Une irradiation avec de la lumière UV entraîne l'isomérisation de la forme énolique du système vers sa forme cétonique, le retour se faisant par voie thermique ou photochimique. Ce type de composé a été utilisé par *Nakatani et coll.* pour commuter des propriétés d'ONL à l'état cristallin (Figure 13).³⁰ Il a ainsi été observé que la valeur du coefficient d'hyperpolarisabilité quadratique β_0 des composés était inférieure pour la forme cétonique comparativement à la forme énolique du système.

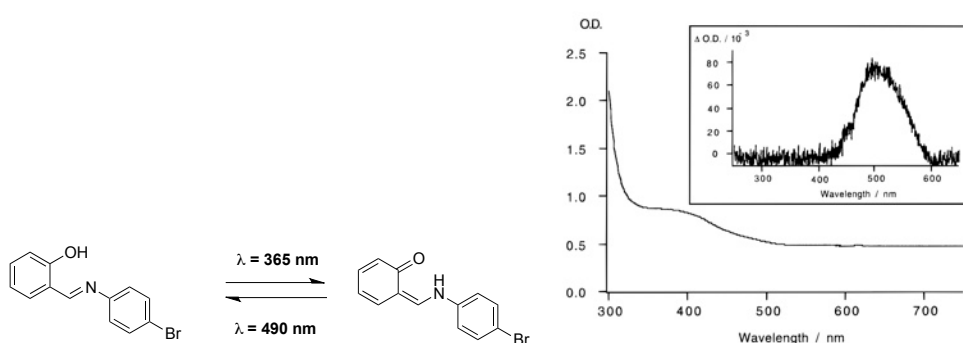


Figure 13 : Composé photochrome de la famille des salicylidène-aniline développé par *Nakatani et coll.* (à gauche) et spectre d'absorption de la forme énolique du composé (OD, densité optique, à droite). L'insert représente le spectre différentiel (ΔOD) entre les états formes du composé avant et après irradiations UV.³⁰

Les composés photochromes de type azobenzène sont des systèmes qui ont été largement utilisés et décrits pour leurs propriétés de modulations optiques et mécaniques.³¹⁻³³ Pour ces composés, l'iso-

mère *trans*, énergétiquement le plus stable, est transformé sous sa forme *cis* après des irradiations lumineuses UV, alors qu'un retour à la forme de départ peut se réaliser à une autre longueur d'onde de plus faible énergie, ainsi que de façon thermique.

Rau et coll. ont par exemple étudié le photochromisme du composé représenté Figure 14 en solution dans le benzène.³⁴ Ainsi, ont-ils observé que lors d'irradiations avec de la lumière ultraviolette du composé sous sa forme *trans*, l'absorption dont le maximum est situé à $\lambda = 340$ nm disparaissait au profit d'une nouvelle bande dont le maximum d'absorption est situé à $\lambda = 440$ nm.

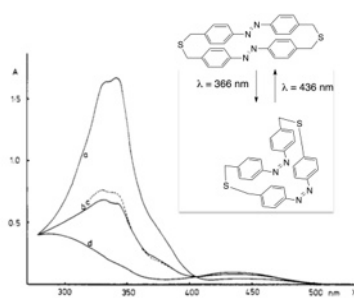


Figure 14 : Spectre d'absorption d'un composé comportant deux fonctions de type azobenzène.³⁴

Tamaoki et coll. ont préparé et étudié un composé comportant deux unités azobenzène, associées par des ponts éthylène glycol (Figure 15).³⁵ En fonction de la configuration des unités azobenzène (*cis* ou *trans*, ici appelés E et Z), un total de 6 diastéréoisomères peuvent être envisagés (Figure 15 au centre). Les auteurs ont, ainsi, observé au travers une étude de dichroïsme circulaire, la possibilité d'enrichir un mélange racémique de (*R*)-ZZ et (*S*)-EE lors d'irradiations avec une lumière polarisée à $\lambda = 440$ nm (formation de l'énantiomère E-E). En fonction du sens de polarisation de la lumière, l'énantiomère, (*S*)-EE ou (*R*)-EE, est formé. L'irradiation de ce système par une lumière non polarisée à la même longueur d'onde induit la reformation d'un mélange racémique, inactif en dichroïsme circulaire.

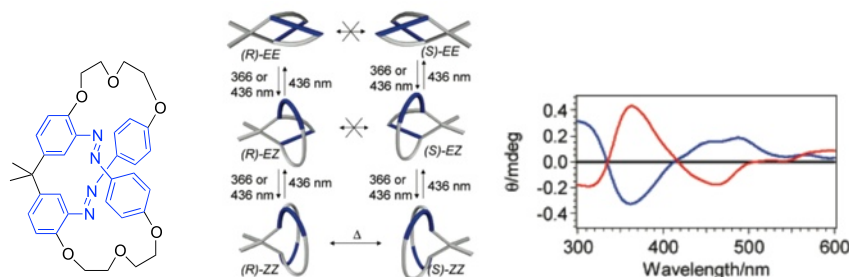


Figure 15 : Structure d'un dimère bicyclique azobenzène (à gauche) et schéma de racémisation et d'isomérisation E-Z du composé, les barres bleues représentent l'unité azobenzène (au centre), spectre de dichroïsme circulaire (CD) du composé azobenzène dans l'acétonitrile sous irradiation avec de la lumière polarisée à droite *r* (ligne bleue)- et à gauche *l* (ligne rouge), (à droite).³⁵

Les spiropyranes, découverts par Fischer et Hirshberg en 1952, ont été parmi les premiers composés photochromes organiques.³⁶ La forme spiropyrane est pratiquement incolore et non planaire. *Fisher et coll.* ont mis en évidence en 1962 que l'irradiation avec de la lumière UV de cette forme fermée provoque une ouverture de cycle (clivage de la liaison C-O), ce qui augmente la conjugaison au sein de la molécule qui devient plane.³⁷ La solution devient alors colorée (Figure 16). Cette forme mérocyanine revient à l'état spiropyrane par irradiation dans le visible ou par chauffage. Dans la famille des spiropyranes, ceux possédant un groupement nitro sur le phényle ont été les plus utilisés pour des réactions photochromes du fait de leur plus grande stabilité. Cependant, ces composés étant trop facilement dégradables, ils ont été remplacés peu à peu par les spirooxazines, structurellement voisins mais plus résistants à plusieurs cycles d'inter-conversion.

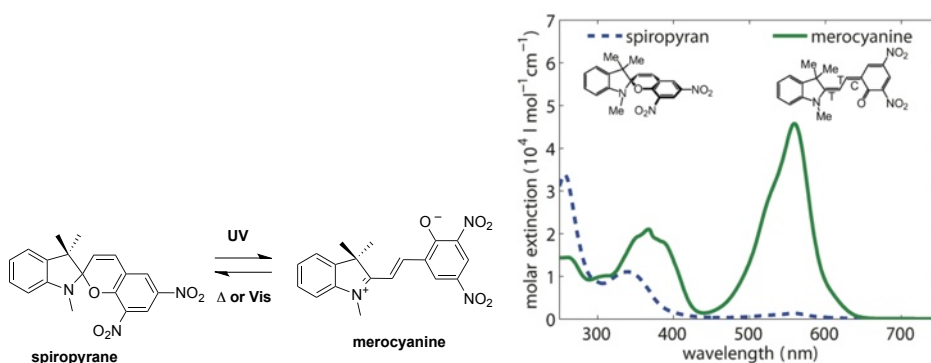


Figure 16 : Composé photochrome de type spiropyranes pouvant être isomérisé sous une forme mérocyanine (à gauche) et le spectre d'absorption de ses deux formes.³⁷

Li et coll. ont utilisé ce type de composé photochrome pour mettre en évidence le mouvement d'un macrocycle à base isophtalimide le long d'une chaîne contenant un court fragment peptide et une unité spiropyrane (Schéma 2).³⁸ Les auteurs ont, ainsi, mis en avant que lorsque le spiropyrane était isomérisé sous sa forme mérocyanine, le macrocycle venait réaliser une liaison de type hydrogène avec la fonction phénoxy générée.

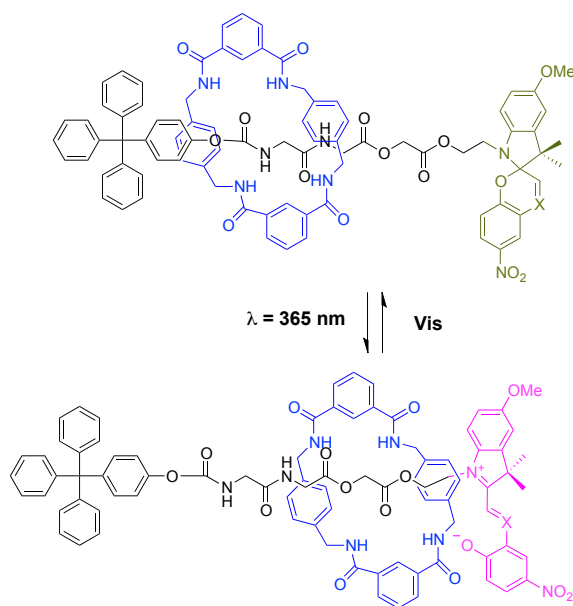


Schéma 2 : Macrocycle à base isophthalimide se déplaçant le long d'une chaîne polycarbonate contenant un court fragment peptidique ainsi qu'une unité spiropyrane.³⁸

Parmi les composés photochromes, les systèmes dimethyldihydropyrène (DHP)/cyclophanediène (CPD) sont particulièrement intéressants, car ils sont parmi les rares exemples possédant un photochromisme de type négatif (Schéma 3). En effet, l'isomère fermé, le plus stable, DHP est coloré. Sous irradiations lumineuses visibles, le DHP est converti en sa forme incolore ouverte CPD, alors que la réaction inverse s'effectue soit à l'aide de lumière UV soit thermiquement.³⁹

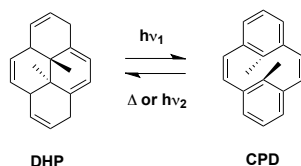


Schéma 3 : Les deux isomères des diméthylidihydropyrène/cyclophanediène

Mitchel et coll. ont préparé, après des calculs théoriques de DFT qui ont permis d'en réaliser le design, une famille de dihydropyrène aux propriétés de stabilité de la forme CDP très nettement améliorées comparativement aux systèmes préalablement développés (Figure 17).⁴⁰

Les calculs ont ainsi permis de montrer que le temps de demi-vie de la réaction thermique de reformation de l'isomère DHP, à partir celui du CDP pouvait atteindre jusqu'à 16 ans, contre 7 jours généralement. Par ailleurs, le rendement quantique d'ouverture (nombre de photons servant à l'ouverture / nombre de photons absorbés) des formes DHP de cette famille est le plus élevé jamais relevé pour ces composés ($\Phi_{\text{open}} = 0.66 \pm 0.02$, valeurs 9 fois supérieures aux valeurs usuelles pour cette famille de composés).

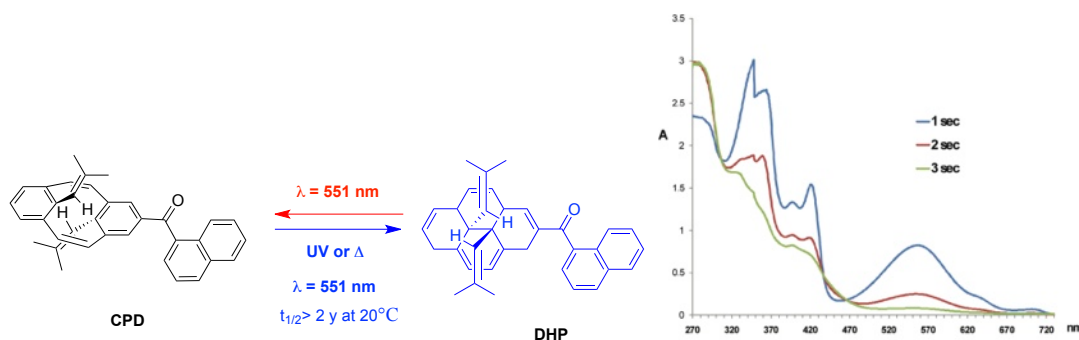


Figure 17 : Dihydropyrène préparé après des calculs théoriques afin d’optimiser la durée de vie de sa forme DHP la plus stable thermiquement (à gauche), modification du spectre d’absorption lors d’irradiations visible (à droite).⁴⁰

Les composés photochromes de type diaryléthène, pour la première fois décrits par Irie et Mohri en 1988,⁴¹ sont des systèmes existant sous une forme “ouverte”, interrompant la conjugaison électronique entre les deux extrémités du composé, et une autre forme “fermée” avec un fort chemin de conjugaison présent le long de la molécule (Figure 18).

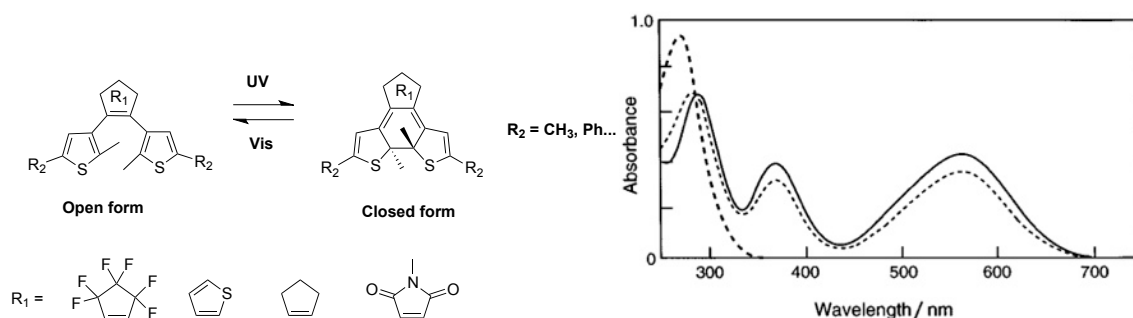


Figure 18 : Représentation de dithiényléthènes et de quelques groupements associés (à droite) et des spectres d’absorptions des formes ouverte et fermée du DTE où $R_1 = \text{Ph}$ et $R_2 = \text{C}_5\text{F}_6$ (à droite).⁴²

La forme ouverte est électrocyclisée à l’aide d’irradiations lumineuses UV en respectant les règles de Woodward-Hoffmann. Le mécanisme conrotatoire autorise cette réaction, et n’est possible que lorsque les deux cycles aromatiques sont en conformation antiparallèle (Schéma 4). Si certains groupements encombrants peuvent favoriser cette configuration, certains diaryléthènes non encombrés coexistent aussi dans une autre configuration, dite parallèle, qui est photochimiquement inactive. Le retour à la forme ouverte de ces systèmes est obtenu après des irradiations avec de la lumière visible.

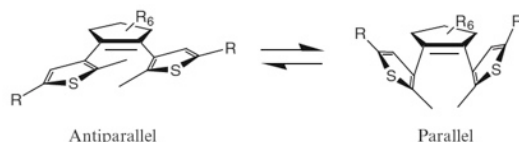
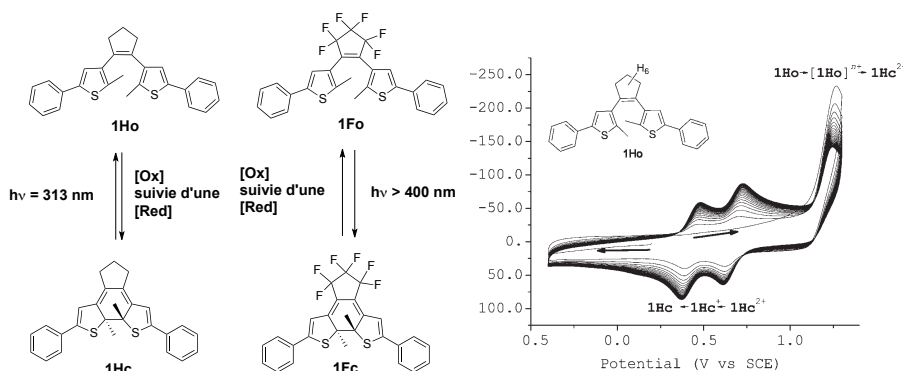


Schéma 4 : Représentation des deux configurations spatiales existantes des diaryléthènes

La faible aromaticité des groupements thiényles permet une bonne stabilité thermique des deux formes du diaryléthène, comparativement à des cycles phényles. Les exemples que nous aborderons seront donc tous des dithiényléthènes, mais il existe aussi des diarylmaléimides⁴³ ou des terthiazoles (Figure 18).⁴²

Par ailleurs, un certain nombre de fragments DTE associés à différents groupements organiques ont déjà démontré des comportements de fermeture ou d'ouverture électrochimique, induites en solution, après une oxydation ou une réduction des systèmes.⁴⁴⁻⁵²

Launay et coll.,⁵³ ainsi que *Feringa et coll.*,^{46,47} se sont intéressés aux processus de fermetures et d'ouvertures électrochimiques, se produisant lors d'une oxydation suivie d'une réduction (afin de revenir à la forme neutre des composés), pour différentes unités DTE à cycles cyclopentène perhydrogénés et perfluorés (Figure 19).

Figure 19 : Unités DTE 1H et 1F étudiées par Feringa et coll. au cours de processus d'oxydations et de réductions électrochimiques.⁴⁷

Feringa et coll. ont, ainsi, analysé lors d'études de voltampérométrie cyclique et spectroélectrochimique, suivies par absorption UV-visible, les tendances des unités DTE à cycle perhydrogénés **1Ho** et perfluorés **1Fo** représentées Figure 19, à induire des cyclisations ou des ouvertures de cycles lors de processus d'oxydations électrochimiques.⁴⁷ Sur les voltampérogrammes des composés, les auteurs ont relevé lors de balayages vers les potentiels positifs, une oxydation des composés à $E_{p,a} =$

1.2 V (vs ECS) pour **1Ho** et $E_{p,a} = 1.5$ V (vs ECS) pour **1Fo**. Lors du balayage retour et des suivants, les auteurs ont observé l'apparition de deux nouveaux systèmes réversibles pour **1Ho** à plus bas potentiel ($E_{1/2} = 0.3$ V et 0.7 V), témoignant de l'oxydation du système plus conjugué alors formé, **1Hc**. Les auteurs ont observé pour **1Fo**, au travers d'études semblables, lors du balayage retour et d'autres successifs, l'apparition d'une vague de réduction irréversible à $E = 0.3$ V, ainsi qu'une autre d'oxydation à $E = 0.9$ V. Celles-ci, témoignent de processus électrochimiques plus complexes se produisant, mais pas de fermeture électrochimique.

Les études spectroélectrochimique suivies par absorption UV-visible des espèces **1Ho**, **1Fo**, et des correspondantes cyclisées **1Hc** et **1Fc** (générées avec des irradiations lumineuses) ont permis d'élucider les comportements de fermeture ou d'ouverture de cycles lors de processus électrochimiques. Ainsi, lors d'une oxydation de **1Ho**, à $E = 1.3$ V suivie d'une réduction à $E = 0$ V, le spectre d'absorption de **1Hc** a été obtenu avec la présence d'une large bande d'absorption, observable dans la région visible. Le retour à **1Ho** n'est possible que photochimiquement. *A contrario*, pour les composés fluorés, l'oxydation suivie d'une réduction permet la transformation de **1Fc** en **1Fo**, donc l'ouverture alors que la fermeture n'est possible que photochimiquement.

Les études électrochimique menées par *Feringa et coll.* tendent clairement à montrer que les unités DTE possédant des cycles perhydrogénés permettent, dans la forme cationique fermée **1Hc**²⁺, une stabilisation des charges aisée entre leurs deux cycles thiophène. *A contrario*, les unités DTE possédant un cycle perfluoré ne permettent pas une telle stabilisation. En effet, une ouverture de cycle pour les composés chargés se produit alors pour former **1Fo**²⁺, avec une stabilisation d'une charge sur chaque cycle thiophène.

Par ailleurs, *Feringa et coll.*⁴⁶ ainsi que *Launay et coll.*⁵³ ont montré, au travers d'autres études, qu'il était possible de moduler les comportements d'électrocyclisation et d'ouverture de cycles pour ce type d'unités DTE avec la présence des groupements électro-attracteurs ou électro-donneurs sur ces espèces.

Un phénomène de fermeture électrochimique induite, cette fois, lors de la réduction d'un composé de type DTE portant deux groupements méthyl-pyridiniums en solution, a été également décrit par *Branda et coll.* (Figure 20, à gauche).⁴⁴ En effet, lors d'un balayage vers les potentiels négatifs, les auteurs ont observé sur le voltampérogramme, l'apparition d'un nouveau système redox à un potentiel moins négatif ($E = -0.3$ V) lors du balayage retour. Celui-ci est caractéristique de la formation d'un composé possédant un chemin de conjugaison plus étendu. Des irradiations lumineuses UV de la cuve de mesure contenant l'unité DTE ouverte ont permis de confirmer que ce nouveau système

redox ($E = -0.3$ V), correspondait bien à la réduction de l'espèce fermée obtenue après des irradiations lumineuses UV.

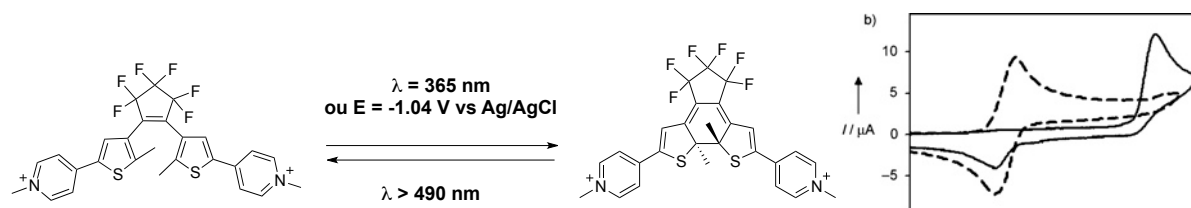


Figure 20 : Composé de type DTE portant deux groupements méthyle-pyridinium (à gauche) et Voltampérogrammes du composé (à droite) lors d'un processus de réduction (ligne solide) et après une irradiation avec de la lumière à 365 nm (ligne pointillée).⁴⁴

Après cette description de certains composés aux propriétés photo/électrochromiques, nous allons dans la suite de ce chapitre, porter notre attention sur des associations de certains de ces composés avec des centres métalliques.

4.2. ASSOCIATIONS DE COMPOSÉS PHOTOCHROMES AVEC DES CENTRES MÉTALLIQUES

Nous étudierons dans la suite de ce chapitre quelques complexes comportant des unités azobenzènes, spirobenzopyrane, DHP et DTE, qui ont été largement employées dans cette thématique.⁵⁴

L'association d'un centre ferrocène en position *meta* d'une unité azobenzène préparée par *Nishihara et coll.* a permis de réaliser l'isomérisation de la forme *trans* du système, vers sa forme *cis* à la longueur d'onde de 546 nm (Figure 21).⁵⁵ L'apport du centre métallique a ici été déterminant pour réaliser cette isomérisation du composé photochrome dans le visible, et particulièrement après oxydation du système. En effet, des calculs théoriques ont montré qu'il y avait alors un mélange fort entre les états excités $n-\pi^*$ de l'unité azobenzène, et ceux de type MLCT à caractère métallique.

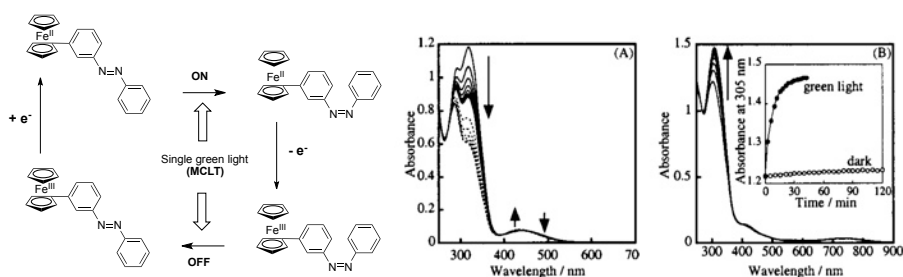


Figure 21 : Association d'un centre ferrocène et d'une unité azobenzène (à gauche) et modulation de l'absorption du composé *meta*-ferrocenyl-azobenzène en configuration *trans* (A) lors d'irradiations à 546 nm (lignes solides) et à 320 nm (lignes pointillées) et (B) lors d'irradiations à 546 nm après oxydation du centre ferrocène.⁵⁵

Nishihara et coll. ont montré l'apport que pouvait représenter un centre ferrocène dans une association avec un spiropyrane (Figure 22).⁵⁶ Après oxydation du centre ferrocène de la forme spiropyrane du système et l'irradiation avec de la lumière UV, la forme oxydée mérocyanine est formée. Elle présente une très bonne stabilité à la lumière visible et ne peut être reconvertie en sa forme initiale qu'après réduction. Les auteurs ont également mis en évidence ce comportement après intégration de ce système dans une matrice polymère.

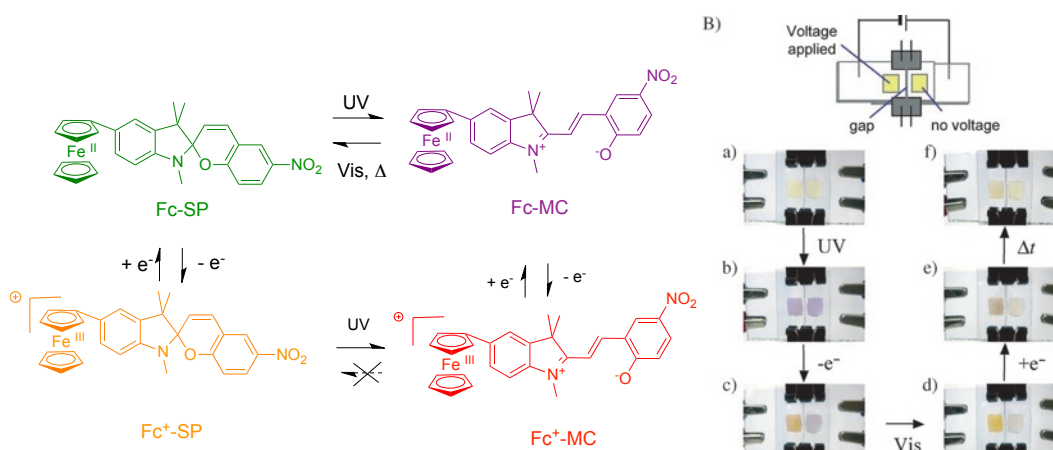


Figure 22 : Association d'un centre ferrocène à une unité spiropyrane, puis son insertion dans une matrice polymère.⁵⁶

Nishihara et coll. ont aussi montré l'influence d'unités de type ferrocène associées par un pont éthyne sur une unité photochrome de type DHP, lors de différents processus d'oxydations et de réductions du système **1o** représenté Figure 23.⁵⁷ Alors que ce type de composé, sous sa forme DHP, a déjà démontré des réponses électrochimiques, lors d'études de voltampérométrie cyclique,⁵⁸ les auteurs ont montré la possibilité de cycliser la forme CPD "ouverte" **1o**, lors de l'oxydation d'une seule unité ferrocène. Par ailleurs les auteurs ont observé une commutation des propriétés de communications électroniques entre les unités ferrocènes, lorsque le composé était sous sa forme **1o**.

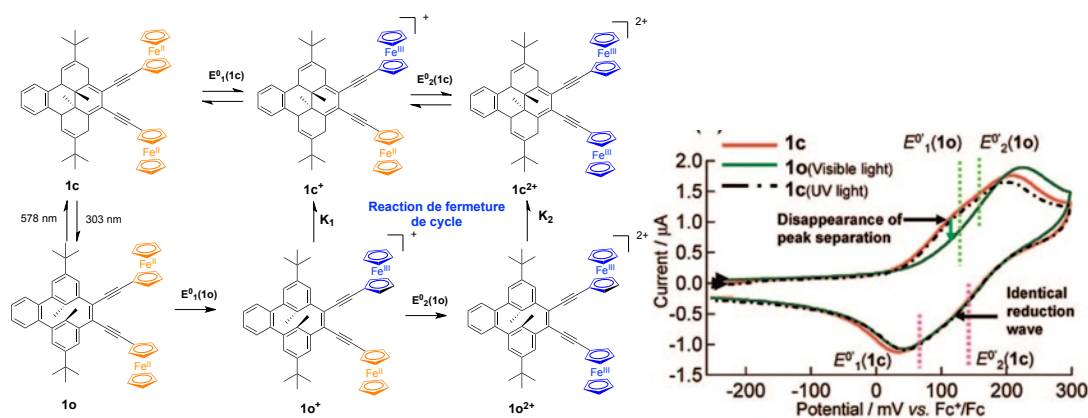


Figure 23 : Représentation d'un composé de type diméthylidihydropyrène/cyclophanediène associé à une unité ferrocène (1**) préparé par *Nishihara et coll.* (à gauche) voltampérogrammes de **1c** et **1o** (à droite).⁵⁷**

Nous porterons, à partir de maintenant, notre attention sur les composés photochromes et électrochromes de type DTE. Un certain nombre de centres métalliques peuvent y être associés, afin de moduler différentes propriétés de ces associations. Aux travers des exemples qui seront ensuite ici présentés, nous observerons que les unités DTE peuvent simplement commuter les propriétés du centre métallique associé, sans que leurs processus de photochromisme n'en soient affectés. Dans d'autres cas, au contraire, nous verrons qu'un des deux états du composé photochrome ou le procédé seront modifiés après un stimulus spécifique appliqué au centre métallique.

4.3. LE DTE COMME SIMPLE COMMUTATEUR DES PROPRIÉTÉS DU CENTRE MÉTALLIQUE

Dans les exemples suivants, nous verrons que l'ouverture ou la fermeture des unités DTE coordonnées à différents types de centres métalliques modifieront notablement les propriétés de ces derniers. Le photochromisme des unités DTE ne sera pas profondément modifié, mais dans certains cas, légèrement influencé.

4.3.1. Modulation des propriétés de luminescence du centre métallique

Dès la fin des années 1990, *Lehn et coll.* ont développé plusieurs complexes organométalliques comportant une unité DTE et un ou plusieurs centre(s) métallique(s) de tungstène, de rhénium et de ruthénium (Figure 24).^{59,60} Les auteurs se sont employés à observer les différences d'intensité de luminescence, tirant son origine des centres métalliques, lorsque les unités DTE étaient ouvertes et fermées, lors d'une excitation à $\lambda = 240$ nm.

Ils ainsi ont observé (i) que l'émission du système ne modifiait pas notablement l'état du composé photochrome et (ii) une différence jusqu'à un facteur d'intensité d'environ 8 entre les deux formes ouvertes et fermées de l'unité DTE pour les intensités de luminescence du complexe de tungstène.

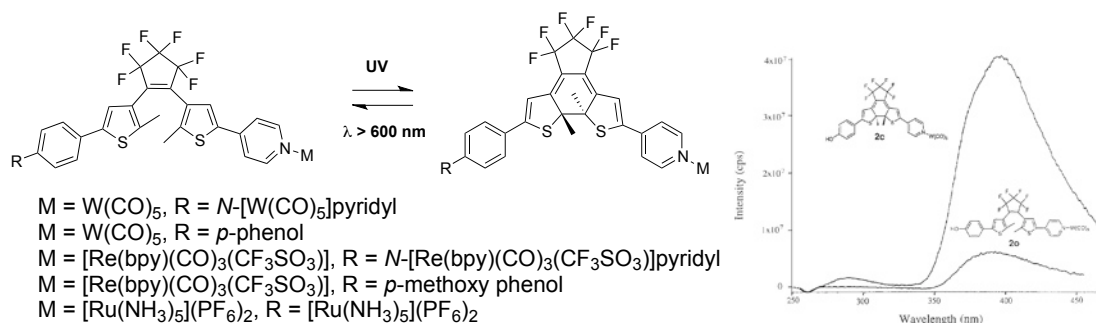


Figure 24 : Complexes de tungstène, ruthénium et rhénium coordonnés à une unité DTE ainsi que les spectres d'émissions du complexe de tungstène sous sa forme ouverte et fermée.^{59,60}

Tian *et coll.* ont inséré une unité DTE au sein d'une phthalocyanine, afin d'étudier la modulation de luminescence pouvant être apportée au système (Figure 25).⁶¹

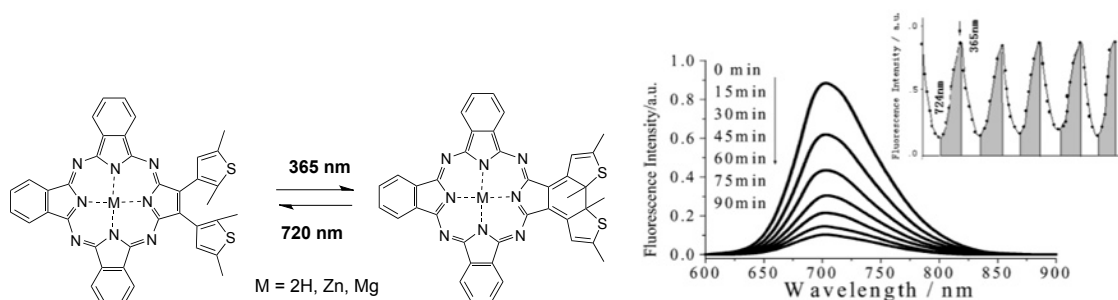


Figure 25 : Phthalocyanine portant une unité DTE (à gauche) et modulation de l'intensité de luminescence du système lors de la fermeture de l'unité DTE à l'aide d'irradiation à $\lambda = 365$ nm (à droite).⁶¹

Les auteurs ont, tout d'abord, observé que la phthalocyanine non complexée ne présentait pas de caractère photochrome, lors d'irradiations lumineuses UV (probablement due à une désexcitation de l'état excité du DTE, au sein de la phthalocyanine), au contraire des complexes de magnésium et de zinc formés à partir de ce même ligand. Pour ces derniers, une irradiation à $\lambda = 445$ nm, une longueur d'onde ne modifiant pas l'état du photochrome, provoque l'émission centrée sur le métal. Une extinction de la luminescence du système lors de la fermeture de l'unité DTE a été observée, ce phénomène étant réversible et répétable.

En 2005, Neckers *et coll.* ont associé une unité DTE avec un ou plusieurs fluorophores de type BODIPY (Figure 26).⁶² L'étude de photo-isomérisation suivie par absorption UV-visible, du composé représenté Figure 26 a mis en avant un photochromisme complet et complètement réversible de l'unité DTE. La mesure de la fluorescence du système dans ses deux formes a confirmé le couplage électronique existant entre le groupement BODIPY et l'unité DTE. En effet, après excitation

du système fermé à $\lambda = 480$ nm, un piégeage de la luminescence a été observé, pour que le système ne présente plus que 11 % de sa luminescence initiale. Ce piégeage a été attribué à la désexcitation du fluorophore au travers de son groupement DTE fermé.

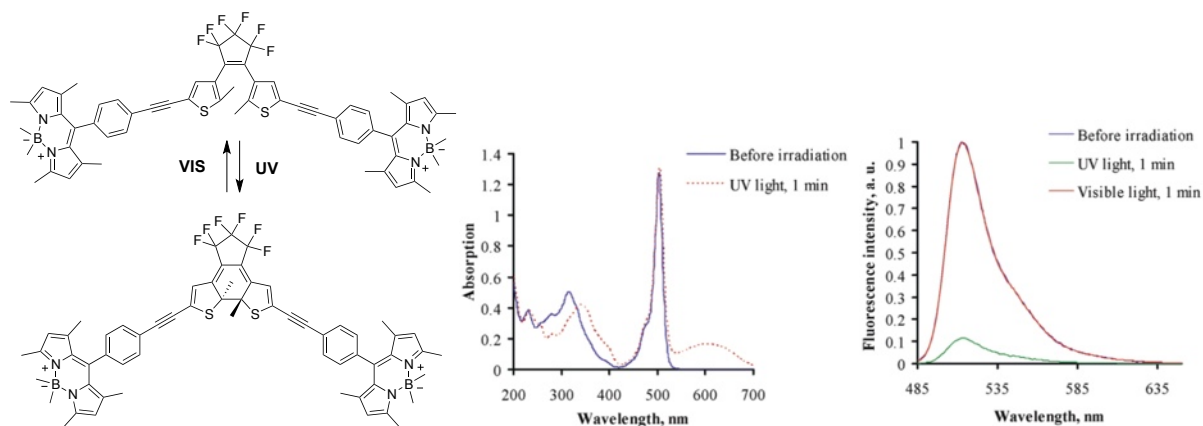


Figure 26 : Unité DTE portant de part et d'autre des fonctions BODIPY (à gauche) et spectres d'absorption et d'émission des formes ouverte et fermée du système DTE-BODIPY (à droite).⁶²

Branda et coll. se sont intéressés en 2001 à la modification de la luminescence de porphyrines de ruthénium coordonnées à un ligand pyridine possédant une unité DTE (Figure 27). Ils ont observé une extinction de ce phénomène lorsque le composé photochrome était fermé.⁶³

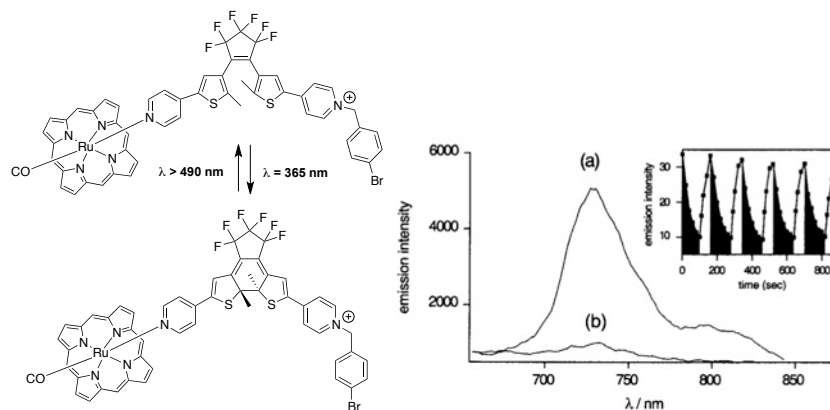


Figure 27 : Porphyrines de ruthénium coordonnées par des ligands DTE portant des fonctions pyridines (à gauche) et modulation de la luminescence du composé entre a) la forme ouverte et b) la forme fermée du photochrome (à droite).⁶³

En lien avec les travaux de *Branda et coll.*, *Kim et coll.* ont préparé en 2008 un autre type de système possédant une porphyrine d'étain, pontée de part et d'autre par une unité DTE, possédant une fonction phénol (Figure 28).⁶⁴ Les études de photo-isomérisation, suivies par spectroscopie RMN

^1H , ont permis de montrer la fermeture simultanée des deux unités DTE pour obtenir la forme “fermée-fermée” dans un rendement de 60 %, indiquant un comportement indépendant des deux unités. Les études de luminescence de la porphyrine à $\lambda_{\text{exc}} = 410 \text{ nm}$ ont montré une modulation de l’émission à $\lambda_{\text{em}} = 609 \text{ nm}$, suivant que les unités DTE étaient ouvertes ou fermées. Ainsi, un piégeage de la luminescence de la porphyrine a été observé lorsque les groupements DTE coordonnés étaient fermés, ce qui a aussi été attribué à une désexcitation du système par l’unité photochrome fermée.

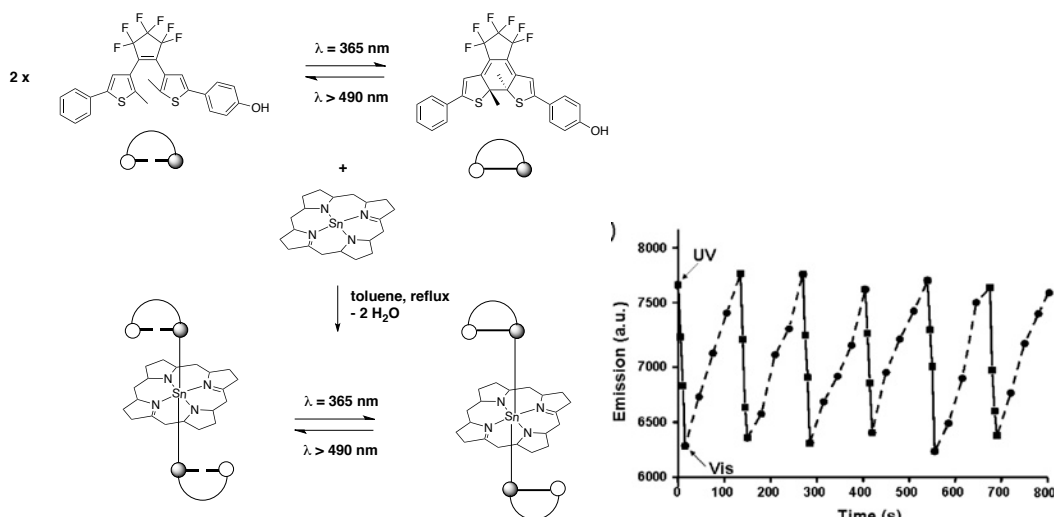


Figure 28 : Porphyrine d’étain pontée de part et d’autre par des fonctions phénol à deux unités DTE (à gauche) et modulation de l’intensité de luminescence du composé sous irradiations UV et visibles.⁶⁴

En 2010, *Yam et coll.* ont étudié les effets de la coordination de différents groupements organoboranes sur un ligand portant une fonction de type β -dicétone, et une unité diaryléthène, dans le but d’en étudier l’influence sur ses propriétés d’absorption et d’émission (Figure 29).⁶⁵ Les études de photoisomérisation, suivies par spectroscopie d’absorption UV - visible des composés possédant des groupements organoboranes fluorés ont révélé que le caractère électro-attracteur de ces derniers, engendrait un déplacement des longueurs d’ondes maximales d’absorption vers les plus hautes énergies. Le complexe comportant le centre $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ n’a, par ailleurs, démontré aucun caractère photochrome. Enfin, l’intensité de luminescence des complexes portant des centres BF_2 et $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ $\lambda_{\text{em}} = 500 \text{ nm}$ s’éteint au fur et à mesure de l’excitation ($\lambda_{\text{exc}} \leq 400 \text{ nm}$, celle-ci entraîne la cyclisation de l’unité DTE).

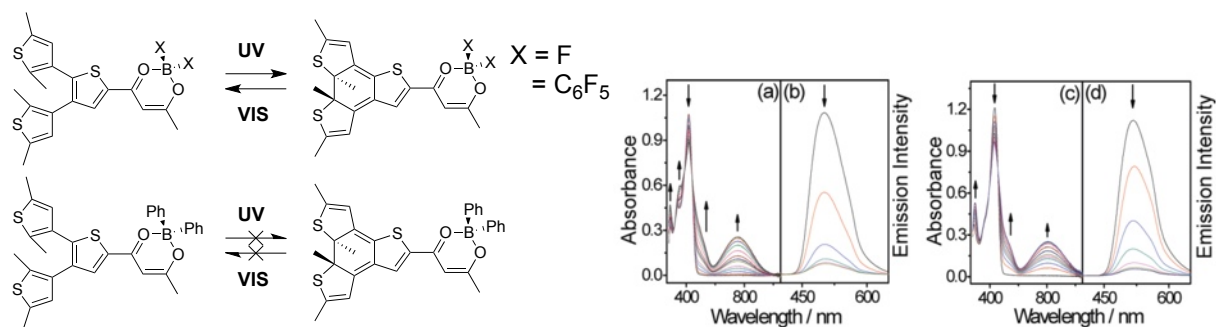


Figure 29 : DTE couplé à une β -dicétone coordonnée à différents centres de bore (III) (à gauche) et spectres d'absorption et d'émission de l'espèce portant le centre bore BF_2 (a et b) et le centre bore $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (c et d).⁶⁵

4.3.2. L'unité DTE modulant les propriétés d'optique non-linéaire d'un complexe organométallique

Le Bozec et coll. ont mis au point, en 2008, un complexe de zinc coordonné à deux ligands acétates, ainsi qu'à un ligand de type bipyridine portant deux unités DTE (Figure 30).⁶⁶ Ces unités photochromes portent, par ailleurs, un groupement phényle ou *para*-diméthylaminophényle en position 4 du cycle thiophène de leur unité DTE. Les fermetures photochimiques des unités DTE des deux complexes **2a** et **2b** ont tout d'abord été étudiées par spectroscopie d'absorption UV-visible et RMN ^1H (Figure 30, au centre). Ces composés ont montré une cyclisation de leurs unités DTE à hauteur de 95 %.

Les auteurs ont ensuite étudié certaines caractéristiques d'optique non-linéaire de ces complexes. Les figures de mérite $\mu\beta$ des composés ont été mesurées par une technique de génération de seconde harmonique induite par champ électrique (EFISH). Ce rapport correspond au produit du moment dipolaire μ de chaque composé par son coefficient quadratique d'hyperpolarisabilité β . Les auteurs ont, ainsi, mis en évidence une modulation de ce facteur d'un rapport d'environ 20 entre la forme ouverte et la forme fermée des unités DTE des complexes (Figure 30, à droite).

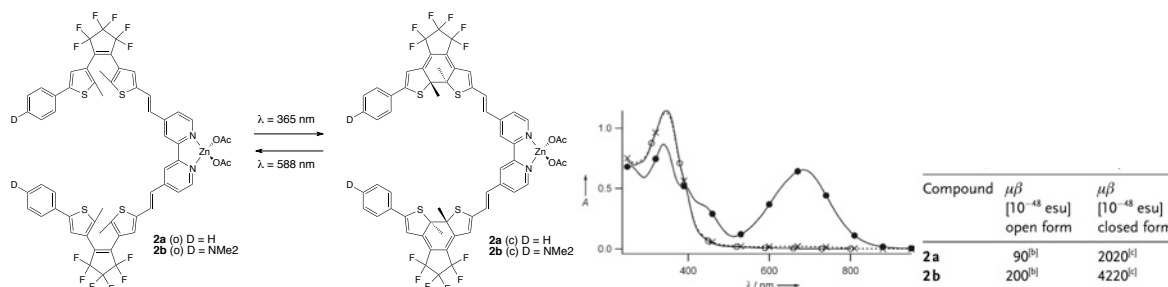


Figure 30 : Complexes de zinc **2a** et **2b** coordonnés à un ligand de type bipyridine comportant deux unités DTE (à gauche), spectres d'absorptions des formes ouvertes et fermées de **2b** (au centre), valeurs des coefficients d'hyperpolarisabilités des deux complexes, dans les états ouverts et fermés des unités DTE.⁶⁶

4.3.3. Le DTE modulant les propriétés magnétiques du centre métallique

Le ligand comportant une unité DTE, ainsi qu'un groupement pyridine, détaillé plus haut par *Lehn et coll.*,^{59,60} a également été utilisé par *Boillot et coll.* pour coordiner un centre de fer (II) haut spin (Figure 31).⁶⁷ Les auteurs ont tout d'abord vérifié que le ligand conservait ses propriétés photochromes dans des pastilles de KBr après une coordination avec le centre métallique. Ensuite, les propriétés magnétiques de ce complexe sous sa forme cristalline ont été étudiées, de façon à savoir si le ligand pouvait avoir (entre les deux formes que son unité DTE peut adopter), un effet suffisamment important sur le centre de fer, pour en modifier l'aimantation. Les auteurs ont ainsi observé, une modification de l'aimantation du composé, au fur et à mesure de l'irradiation du système de mesure avec de la lumière UV (Figure 31, à droite). Dans ce cas, le complexe possède une basse symétrie, ce qui implique une contribution orbitale à l'aimantation du composé. Celle-ci varie avec le champ de ligand, qui est ici modifié par le photochromisme du composé.

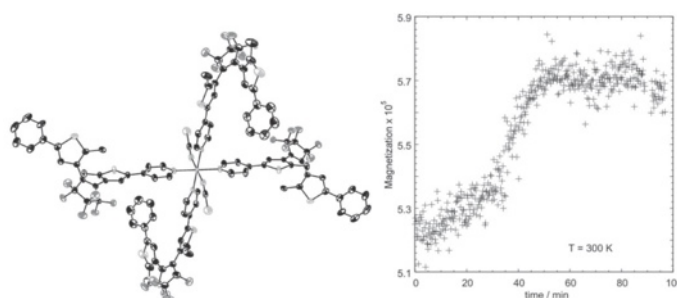


Figure 31 : Complexe de fer coordonné à des ligands pyridine possédant une unité DTE (à gauche), évolution de la magnétisation du complexe en fonction du temps d'irradiation avec de la lumière UV (à droite).⁶⁷

En 2009, *Yu et coll.* ont développé et étudié des composés photochromes $(\text{hfac})_2\text{M}-\mathbf{10}-\text{M}(\text{hfac})_2$, possédant une unité dithiazolyléthène **10**, coordonnée à deux centres métalliques paramagnétiques (Figure 32, à gauche).⁶⁸ Des complexes de cuivre, cobalt, nickel et zinc à ligands hexafluoroacétylacétone (hfac) ont ainsi été préparés et caractérisés dans leur état ouvert. En solution et à l'état cristallin, seul le complexe à base de cuivre $(\text{hfac})_2\text{Cu}-\mathbf{10}-\text{Cu}(\text{hfac})_2$, a montré un comportement photochrome.

Afin de rationaliser ce phénomène, les auteurs ont réalisé des études RPE en solution dans le toluène. Un complexe simple $(\text{hfac})_2\text{Cu}-\mathbf{2}$, possédant un centre de cuivre coordonné de la même manière que le composé photochrome a été préparé. À l'état ouvert, $(\text{hfac})_2\text{Cu}-\mathbf{10}-\text{Cu}(\text{hfac})_2$ (Figure 32b) présente la même réponse RPE que $(\text{hfac})_2\text{Cu}-\mathbf{2}$ (Figure 32a), témoignant d'une délocalisation

de spin sur les atome d'azote de **1o**. Après des irradiations lumineuses à $\lambda = 313$ nm, qui engendrent la cyclisation de l'unité photocochrome, l'espèce formée à l'état photo-stationnaire a montré une réponse magnétique (Figure 32c) très proche de celle du complexe $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Figure 32e). Ce dernier élément témoigne d'une dé-coordination des centres cuivre lors du phénomène d'isomérisation. La coordination est, par ailleurs, parfaitement réversible lors d'irradiations lumineuses visibles du complexe.

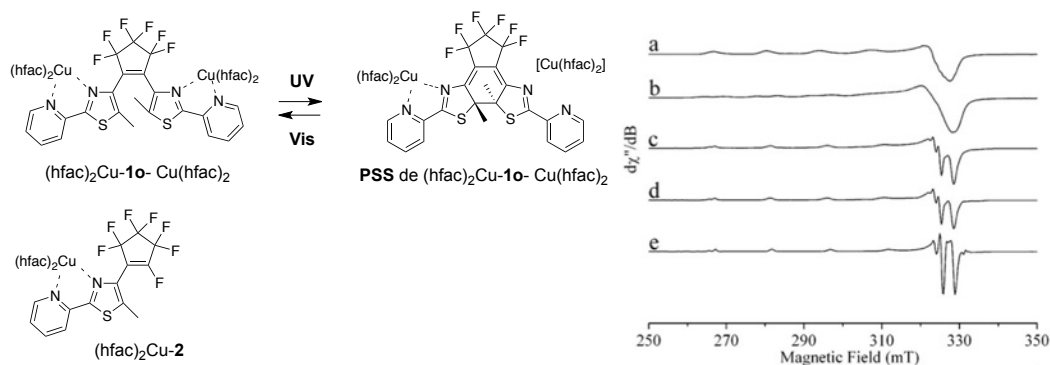


Figure 32 : DTE portant deux complexes de cuivre possédant une réponse magnétique (à gauche) et Réponses magnétiques de a) complexe modèle $(\text{hfac})_2\text{Cu-2}$, b) $(\text{hfac})_2\text{Cu-1o-Cu}(\text{hfac})_2$, c) état PSS $(\text{hfac})_2\text{Cu-1o-Cu}(\text{hfac})_2$ avec les contribution du système ouvert, d) état PSS $(\text{hfac})_2\text{Cu-1o-Cu}(\text{hfac})_2$ sans les contributions du système ouvert e) d'une solution de $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.⁶⁸

En 2003 *Matsuda et coll.* ont développé un système combinant autour d'une unité DTE, deux système paramagnétiques (Figure 32).⁶⁹ Après avoir constaté une fermeture en solution, à hauteur de 80 % de l'unité DTE par irradiation lumineuses UV, les auteurs ont comparé les réponses par Résonance Paramagnétique Électronique (RPE), de la molécule et des différents fragments qu'ils ont préparés et isolés. Ainsi, ils ont observé que la réponse du système correspondait à la superposition des deux centres magnétiquement actifs de la molécule, lorsque l'unité DTE était ouverte (Figure 33c, à droite). À la fermeture de celle-ci, le signal obtenu s'en est trouvé largement modifié (Figure 33d, à droite), témoignant d'une modification de l'interaction d'échange entre les deux centres paramagnétiques.

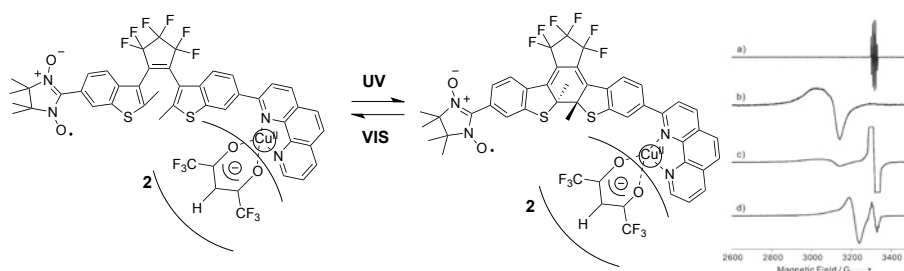


Figure 33 : Composé de type DTE portant deux groupements aux propriétés magnétiques (à gauche), spectre RPE du fragment nitronile (a), du fragment Phenantroline- $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ (d), du composé ouvert (c), du composé fermé (d).⁶⁹

4.4. L'UNITÉ DTE INFLUENCÉE PAR LES CENTRES MÉTALLIQUES QU'IL PORTE À SA PÉRIPHÉRIE

Dans un certain nombre d'autres cas qui vont être abordés dans cette partie, il sera étudié l'effet d'une perturbation du centre organométallique présent dans l'environnement de l'unité DTE. Cela se traduira par l'ajout d'ions, par une sensibilisation avec un stimulus lumineux de plus faible énergie qu'habituellement nécessaire à la fermeture des composés photochromes seuls ou après une oxydation chimique du centre métallique.

4.4.1. Le photochromisme de l'unité DTE influencé par des entités organométalliques

Pour les deux exemples suivants, la simple présence de métaux à proximité des fragments DTE influence leur caractère photochrome.

Un certain nombre d'unités DTE contenant des centres cyclo-métallés de ruthénium de part et d'autre de celui-ci ont été préparés par *Akita et coll* (Schéma 5),⁷⁰ afin d'étudier leur comportement photochrome. Ainsi, les structures radio-cristallographiques obtenues par diffraction des rayons X des complexes DTE-(RRuL_m)_n (RRuL_m = (η⁶-C₆H₅)Ru(η⁵-C₅Me₅): n = 1,2; (η⁶-C₆H₅) RuCl₂(PPh₃): n = 1, 2; (η⁵-C₅Me₄)Ru(CO)₂: n = 1, 2) ont révélé la conformation anti-parallèle des deux cycles thiophéniques, favorable à leurs fermetures photochimiques. L'efficacité du photochromisme de ces complexes de ruthénium-DTE est par ailleurs dépendante de la nature du fragment métallique attaché. Il est à noter qu'aucun comportement photochrome n'a été observé pour les complexes comportant des groupements DTE aux cycles thiophènes fusionnés à des phényles. De plus, l'irradiation par de la lumière UV des complexes d'arène de (η⁶-C₆H₅)RuCl₂(PPh₃) induit la dissociation irréversible du ligand arène.

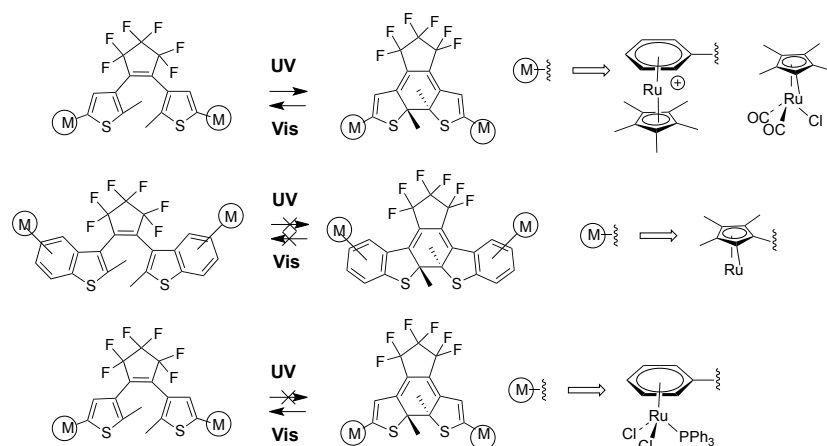


Schéma 5 : Unités DTE associées à des centres cyclo-métallés de ruthénium

Liu et coll. ont préparé et étudié le comportement photochrome de complexes acétylures d'or portant différentes phosphines associés à deux types de fragments DTE (Figure 34).⁷¹ Ainsi, de même que pour d'autres exemples d'associations de métaux et d'unités DTE, il a été observé pour ces systèmes l'augmentation du rendement de photo-cyclisation comparativement aux composés photochromes libres. Les auteurs ont aussi observé que les groupements DTE hexafluorés présentent un déplacement bathochrome pour le maximum d'absorption de leur forme fermée, comparativement à leurs analogues hexahydrogénés. Tous les complexes préparés ont montré des propriétés d'émission en solution à température ambiante. Les longueurs d'ondes maximales d'émission des complexes portant les phosphines PCy₃ se sont révélées être déplacées vers le rouge, du fait du caractère électro-donneur plus important que son analogue PPh₃. Ceci, rend le centre d'or plus riche en électrons. Il a également été observé un léger piégeage de la luminescence des complexes d'or lors de la fermeture des unités DTE.

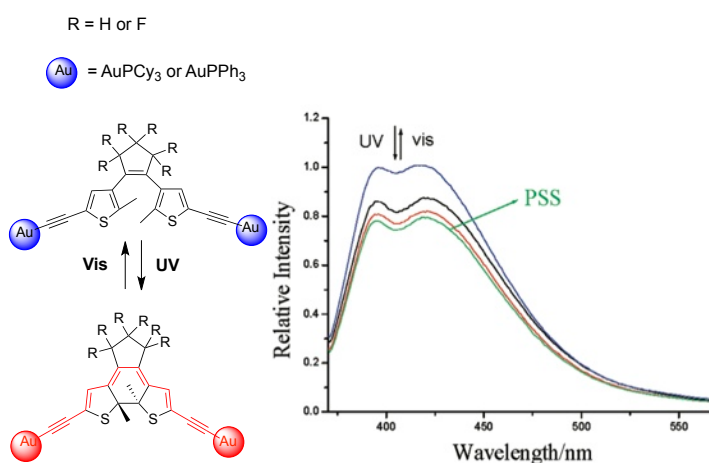


Figure 34 : Complexes acétylure d'or à phosphines associés à un DTE (à gauche) et modifications du spectre d'émission du composé PPh₃Au-DTE_H-AuPPh₃ lors d'irradiations par de la lumière UV et visible (à droite).⁷¹

4.4.2. Modification du photochromisme lors de l'addition d'ions à des composés comportant une unité DTE et un centre organoborane

Nous citerons deux exemples de groupements DTE portant des fonctions organoboranes sensibles à la présence d'anions.

Tout d'abord, *Huang et coll.* ont étudié les modifications du spectre d'absorption UV-visible d'un composé **10** (Figure 35, à gauche) possédant une unité DTE, ainsi qu'un groupement organoborane, lors d'ajouts en solution d'ions Hg^{2+} (une solution de $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$) et F^- (une solution de Bu_4NF).^{72,73} Ces additions ont été étudiées lorsque l'unité photochrome de ce composé était cyclisée ou non. Lors de l'ajout d'ions F^- ou Hg^{2+} , dans une solution contenant **10**, les auteurs ont observé une diminution de la bande d'absorption située dans le domaine de l'UV. Ce même type d'ajout à une solution contenant **1C** a engendré un déplacement de la longueur d'onde maximale d'absorption de la bande située dans le domaine visible vers les plus hautes énergies. Ces phénomènes ont été attribués à la formation d'adduits perturbant les transitions électroniques à l'état excité de ces composés. Les ions fluorures chélatent, en effet, les centres organoboranes, alors que les ions mercuriques viennent coordonner les groupements thiényles.

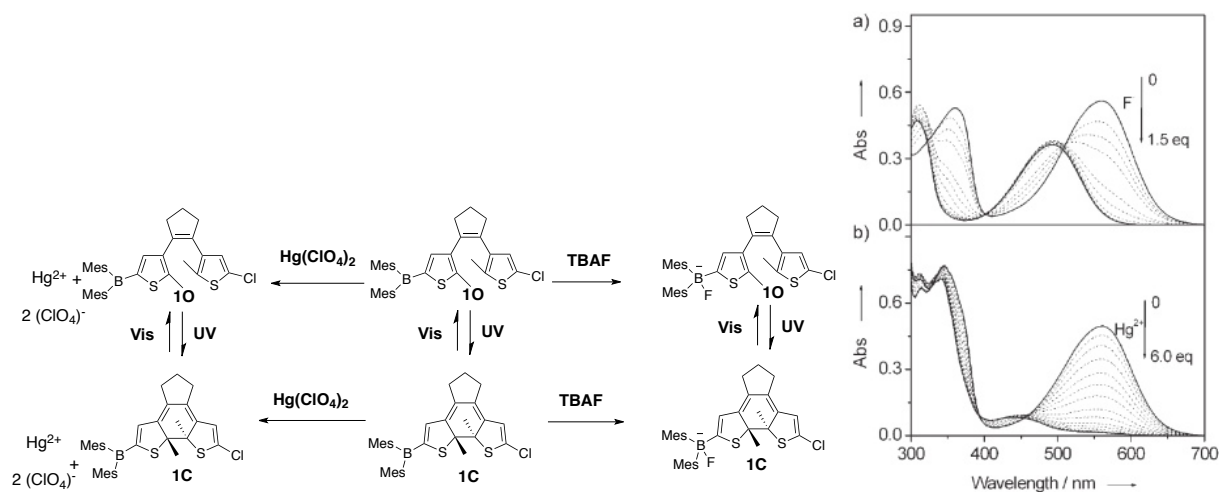


Figure 35 : Unités DTE portant un centre diméthysilylborane dont le photochromisme est modulé lors d'ajout d'ions de solution de TBAF ou $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$.^{72,73}

Plus récemment *Yam et coll.* ont mis au point deux composés **10** et **20** possédant une unité DTE et portant chacun une fonction organoborane, dans deux positions différentes, et ce, afin d'étudier les propriétés de photochromisme ainsi que de luminescence de ces espèces (Figure 36).⁷⁴ L'ajout d'ion

F⁻ (via une solution de Bu₄NF) à une solution de ces composés, suivie d'une irradiation à $\lambda_{\text{exc}} = 360$ nm, a comme effet d'engendrer la cyclisation de leurs unités DTE et d'éteindre leur luminescence. Au contraire, les espèces **10** et **20** qui n'ont pas subi l'action des ions fluorure, ne se cyclisent pas et présentent une émission intense lors d'une même excitation avec de la lumière UV. Cette émission est due à une transition de type $\pi \rightarrow \pi^*/p\pi(B)$ dirigée des unités DTE vers les centres organoboranes. L'action des ions F⁻ sur **10** et **20** entraîne une modification de la transition responsable de l'absorption des composés **10-F⁻** et **20-F⁻** dans la région UV, celle-ci est alors centrée sur leurs unités DTE et permet leurs cyclisations.

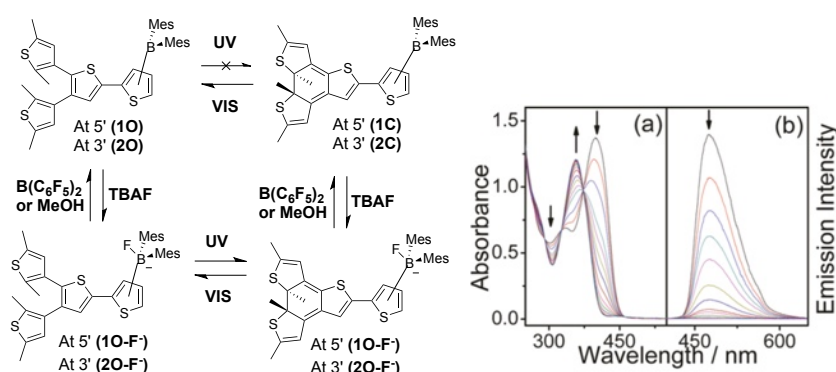


Figure 36 : Unité DTE organoboré subissant une modulation de son photochromisme et de sa luminescence lors d'ajout d'ions F⁻.⁷⁴

4.4.3. Modification du photochromisme d'unités DTE via une sensibilisation de l'état triplet d'un métal présent dans l'assemblage

Pour un certain nombre d'autres complexes organométalliques de coordination qui ont été associé à des unités DTE, il a été observé la possibilité de sensibiliser les unités photochromes par une excitation dans la bande de transfert de charge de type MLCT de ces métaux.

De Cola et coll. ont étudié ce mécanisme au travers trois assemblages de complexes de ruthénium et d'osmium : [Ru(bipy)₃]⁺ et [Os(bipy)₃]⁺ à ligands bipyridine connectés avec une unité DTE (Schéma 6).⁷⁵

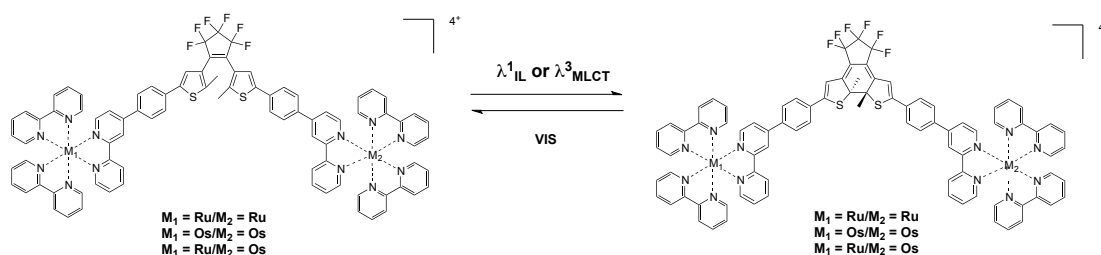


Schéma 6 : Association de complexes de ruthénium et d'osmium à ligands bipyridine avec une unité DTE pour une cyclisation possible de l'unité photochrome à deux longueurs d'ondes.⁷⁵

Les études d'absorption transitoire et d'émission résolues dans le temps ont permis la mise en évidence de la photo-sensibilisation de la réaction de fermeture de cycle du diaryléthène via l'état triplet MLCT pour les complexes possédant des centres Ru(II). Ils ont, ainsi, montré l'existence d'un transfert d'énergie intramoléculaire de l'état $^3\text{MLCT}$ vers l'état ^3IL de l'unité DTE. Ceci se produit après la sensibilisation et la population de l'état $^1\text{MLCT}$ du système, suivie d'une conversion inter-système vers l'état $^3\text{MLCT}$ et conduisant à la population de l'état réactif ^3IL de l'espèce photochrome induisant la fermeture de cycle (Figure 37). Ce processus de photo-cyclisation étant bien différent de celui se produisant dans le cas des unités DTE non coordinées, impliquant l'état ^1IL insensible au piégeage par de l'oxygène.

Dans le cas des complexes analogues d'osmium, cette réaction de photo-cyclisation via la sensibilisation de l'état $^1\text{MLCT}$ n'existe pas, le niveau d'énergie de l'état $^3\text{MLCT}$ étant plus bas dans ce cas que l'état ^3IL de l'unité DTE. La luminescence du complexe de ruthénium via une sensibilisation de l'état $^3\text{MLCT}$ est, ainsi, rendue moins efficace, du fait de la réaction de photo-cyclisation de l'unité DTE. La luminescence de ce complexe est, par ailleurs, complètement désactivée lorsque l'unité DTE est cyclisée. Ceci est dû aux niveaux d'énergies ^3IL de l'unité DTE fermée qui sont plus bas en énergie (Figure 37).

Le complexe hétéro-dinucléaire Ru(II)/Os(II) a également été préparé par les auteurs. Le même procédé de sensibilisation du DTE via l'état $^3\text{MLCT}$ a été observé.

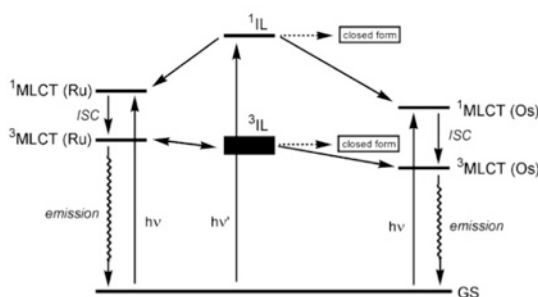


Figure 37 : Diagramme d'énergie représentant les transferts possibles lors d'excitations du complexe Ru(II)-DTE-Os(II).⁷⁵

L'unité organique photochrome 1,2-bis(2-méthylbenzothiophen-3-yl)maléimide (**phen-DAE**) modèle mis au point par *Scandola et coll.*,⁷⁶ ainsi que deux complexes de ruthénium ont également permis de mettre en évidence la participation de l'état triplet pour la sensibilisation de ce type de diaryléthène (Figure 38). L'unité photochrome (**phen-DAE**) est reliée, via des ponts carbone-azote, soit de façon directe, soit au travers d'un groupe méthylène intermédiaire, à un ligand phénantroline qui est coordonné à un centre ruthénium directement pour former les deux complexes (**Ru-Phen-DAE**) et (**Ru-phen-CH₂-DAE**).

Dans cet exemple particulier, et contrairement à d'autres systèmes, des études d'absorption transitoire ont mis en évidence la possibilité de réaliser une cyclisation de l'unité organique (**phen-DAE**) via la sensibilisation d'un état triplet, en l'absence de centre métallique (Figure 38, au centre). Cette façon de cycliser l'unité photochrome est toutefois également possible, et de façon plus efficace via une sensibilisation des états ³MLCT des systèmes (**Ru-Phen-DAE**) et (**Ru-phen-CH₂-DAE**), de la même manière que pour les composés développés par *De Cola et coll.*⁷⁵

Une étude cinétique suivie par spectroscopie d'absorption transitoire, à l'échelle de temps de la pico et de la nanoseconde, a permis de mettre en évidence les vitesses de transfert d'énergie se déroulant entre les différentes composantes de ces systèmes lors de différentes sensibilisations.

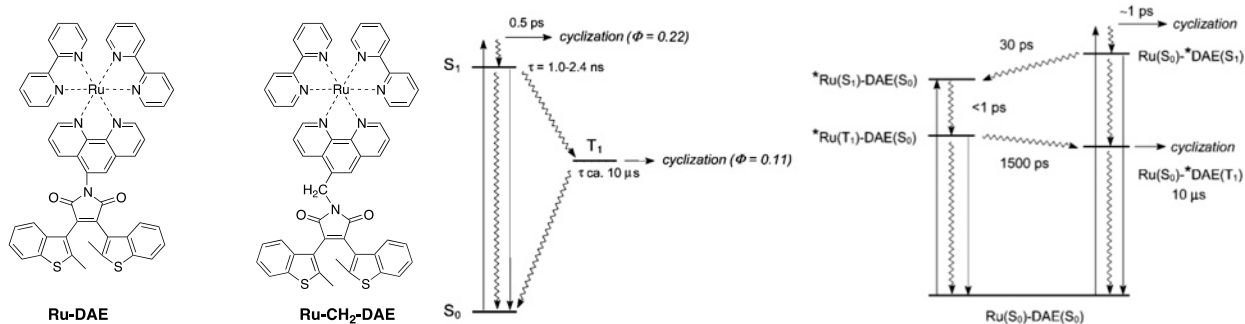


Figure 38 : Complexes de ruthénium à ligands bipyridine et phénanthroline portant une unité photochrome 1,2-Bis(2-méthylbenzothiophene-3-yl)maleimide (à gauche), diagrammes énergétiques représentant les transferts d'énergie pouvant se produire lors de l'excitation à l'état singulet du composé photochrome (au centre) et du complexe (à droite).⁷⁶

L'étude du complexe obtenu par *Raithby et coll.* associant deux complexes de type acétylure de platine portant des phosphines à une unité DTE, a également montré l'existence d'un transfert d'énergie et ses conséquences (Schéma 7). Celui se réalise entre le métal et son ligand, pour permettre une cyclisation de l'unité à plus basse énergie.⁷⁷

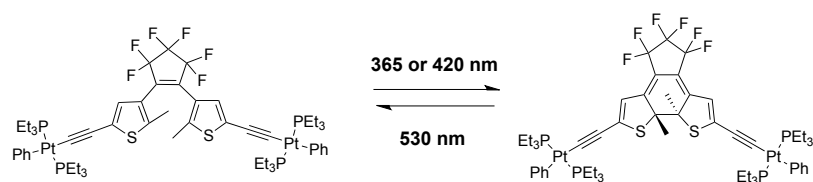


Schéma 7 : Complexes de type acétylure de platine associés à une unité DTE.⁷⁷

Ainsi, les auteurs ont pu observer la cyclisation du groupement DTE après irradiation par de la lumière visible à l'état solide (sans cyclo-réversion), ainsi qu'en solution. Ceci a été réalisé en utilisant la spectroscopie Raman, (une technique de lecture non destructrice de la molécule) qui leur a permis d'observer les modifications de certaines bandes de vibrations, relatives à différents groupements de la molécule. Des mesures d'absorption transitoire ont également été réalisées lors d'irradiations lumineuses UV courtes, de l'ordre de la nanoseconde. Celles-ci ont permis de mettre en évidence l'absorption à 450 nm relative à l'état triplet du complexe ouvert, présentant ses deux cycles thiophènes disposés en conformations antiparallèles et qui disparaît après 150 μ s.

Branda et coll. ont, étudié l'importance du pont acétylure liant deux complexes de platine à ligands terpyridine à une unité DTE pour le transfert d'énergie vers le composé photochrome lors de la sensibilisation par l'état triplet du métal (Figure 39).^{78,79} Ainsi, les auteurs ont observé que la photo-cyclisation de l'unité DTE était réalisable pour le complexe **1o** après excitation à 420 nm de l'état ¹MLCT du métal, conduisant à un transfert d'énergie dans l'état ³IL du composé photochrome. Les auteurs ont également observé, pour le composé **2o**, que la sensibilisation de l'état ¹MLCT du métal ne conduisait pas à une sensibilisation de l'état ³IL du groupement DTE. Ceci est le résultat d'un faible recouvrement orbitalaire entre le métal et le composé photochrome dans ce cas, du fait du pont méthylène.

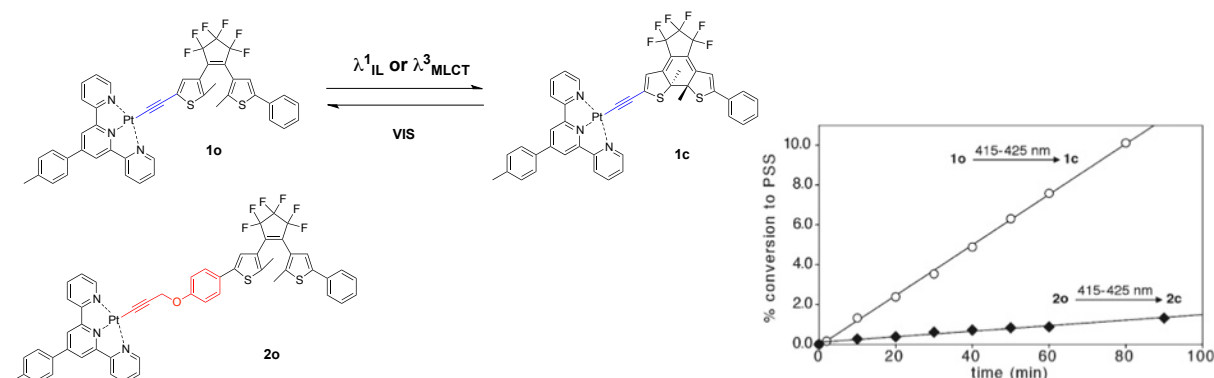


Figure 39 : Complexes de type acétylure de platine portant des connecteurs différents entre le métal et le DTE (à gauche) et courbes représentant les pourcentages de conversion des deux complexes photochromes en fonction de temps lors de l'irradiation par de la lumière visible dans la bande d'absorption MLCT (à droite).^{78,79}

Yam et coll. ont développé ces dernières années trois familles de complexes de rhénium et de platine coordonnés à des ligands à base pyridine comportant une unité DTE (Schéma 8).⁸⁰⁻⁸⁴ Chacun de ceux-ci possède des propriétés de luminescence dont la sensibilisation peut être réalisée lors d'une excitation dans une bande de transfert de charge de type MLCT.

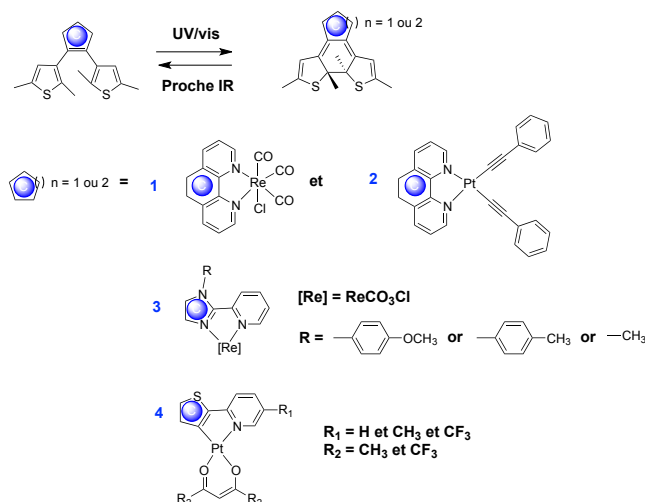


Schéma 8 : Complexes de rhénium et de platine coordonnés à des ligands à base pyridine contenant une unité DTE

Les complexes de rhénium **1**,^{80,84} possédant un ligand phénantroline portant une unité DTE présentent plusieurs caractéristiques notables. Tout d'abord la cyclisation de l'unité photochrome a pu être réalisée à basse énergie, via une irradiation sensibilisant la bande de transfert de charge MLCT du composé ($\lambda_{exc} \leq 480$ nm). Ensuite, de façon semblable au ligand phénantroline-DTE (L), le complexe **1a** a présenté une luminescence observable à $\lambda_{em} = 595$ nm après une excitation à $\lambda_{exc} \geq 400$ nm. Celle-ci a été attribuée à un état triplet émissif de type 3MLCT ($d(Re) \rightarrow \pi^*(L)$). La forme fermée **1c** a démontré une émission déplacée de 30 nm par rapport à celle de la forme ouverte du système à $\lambda_{em} = 626$ nm lors d'une excitation à $\lambda_{exc} \geq 400$ nm.

Le complexe de platine **2**,⁸³ possédant également un ligand phénantroline portant une unité DTE présente un comportement photochrome proche de celui de **1** (Figure 40). En effet, en plus de la cyclisation de l'unité photochrome qui a également pu être réalisée lors d'une irradiation dans la bande de transfert de charge MLCT du composé, celui-ci a présenté une luminescence observable à $\lambda_{em} = 580$ nm. Dans le cas de ce composé, cette luminescence a été attribuée à un état triplet émissif possédant un caractère acétylure de platine, de type 3MLCT ($5d(Pt) \rightarrow \pi^*(L)$) et LLCT ($\pi(C \equiv C) \rightarrow \pi^*(L)$). Un déplacement de 70 nm de la longueur d'onde maximum d'émission du composé a été observé pour sa forme fermée **2c** lors d'une excitation à $\lambda_{exc} \geq 400$ nm.

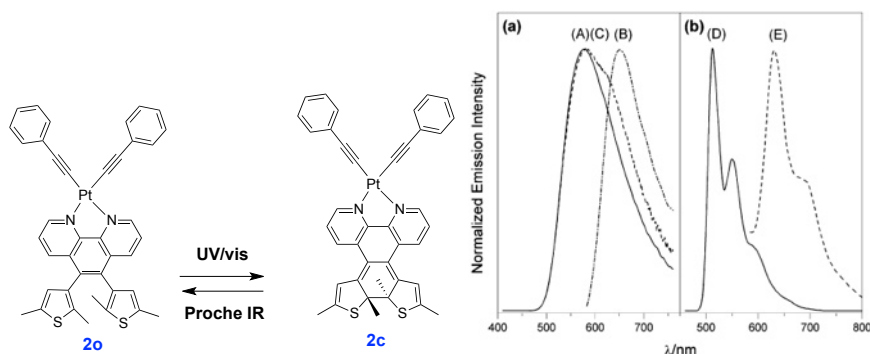


Figure 40 : Complexe **2** (à gauche), spectres d'émissions (à droite) de **2 a**) en solution à température ambiante pour **2o** (A), dans l'état photo-stationnaire (C), pour **2c** (B) et dans une matrice EtOH-MeOH à 77K à pour **2o** (D) et **2c** (E).⁸³

Plusieurs autres complexes de rhénium **3**,⁸² possédant un ligand pyridylimidazole portant une unité DTE ont été préparés, leurs caractéristiques photochromes et de luminescence ont été étudiées par les même auteurs (Figure 41). La différence entre ces trois complexes se situe sur le ligand imidazole portant différents substituants R. De façon analogue à **1** et **2**, la fermeture photochimique de ces complexes peut être induite lors d'irradiations lumineuses dans leurs bandes d'absorptions de basses énergies de type MLCT à environ 400 nm. De façon notable, comparativement à **1** et **2**, l'intensité de la luminescence de cette famille de composés peut être diminuée lors de la fermeture de l'unité photochrome avec des irradiations à $\lambda_{irr} = 350$ nm.

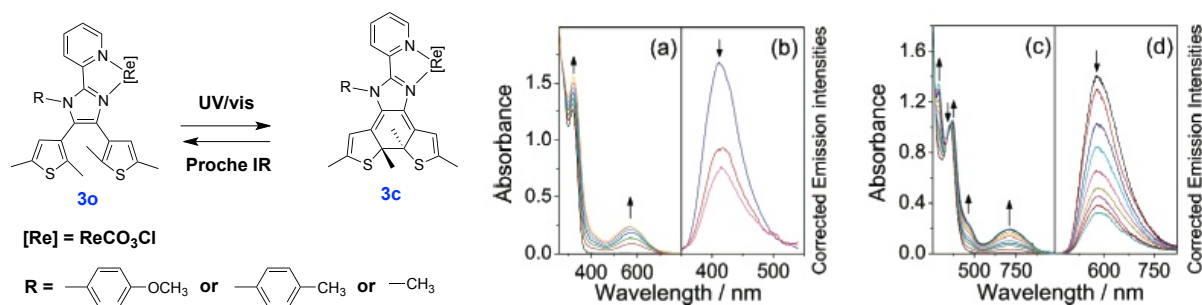


Figure 41 : Complexe **3** (à gauche), modification lors d'irradiations lumineuses UV des spectres d'absorptions a) et d'émission b) de son ligand associé, et d'absorption c), ainsi que d'émissions d) du complexe **3**.⁸²

Yam et coll. ont préparé une dernière famille de complexes de platine **4**, possédant un ligand thiénylpyridyle et une unité DTE, ainsi qu'un ligand acétylacétonate (Figure 42, à gauche).⁸¹ Ces composés possèdent des propriétés photochromes et d'émission. Ils ont préparé plusieurs ligands possédant des groupements électro-attracteurs et électro-donneurs sur le cycle pyridyle et le ligand acétylacétonate. Les auteurs ont, ainsi, mis en évidence une sensibilisation de l'unité DTE des complexes

via leur bande de transfert de charge de type MCLT, afin d'engendrer leur cyclisation. Une excitation à une longueur d'onde $\lambda_{\text{exc}} \geq 300$ nm entraîne une émission à $\lambda_{\text{em}} = 647\text{-}717$ nm.

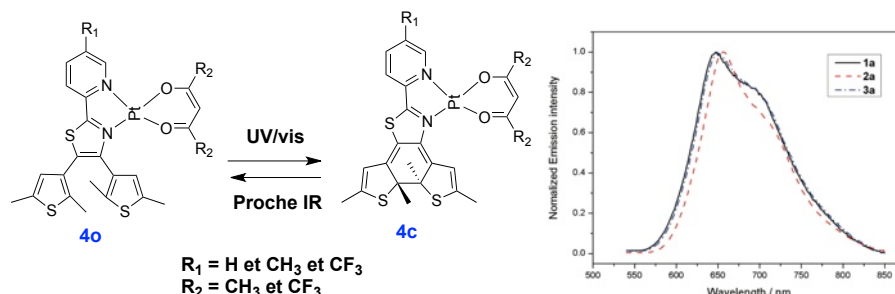


Figure 42 : Complexe 4 (à gauche), modifications du spectre d'absorption du complexe 4 lors de l'irradiation dans sa bande de transfert de charge de type MLCT (à droite).⁸¹

4.4.4. Modification du photochromisme d'unités DTE lors de l'oxydation du centre métallique de l'assemblage

Des procédés de fermeture ou d'ouverture électrochimiques d'unités DTE organiques ont déjà été étudiées en solution lors de processus d'oxydation ou de réduction.⁴⁴⁻⁵² Les auteurs ont pu apporter quelques éléments de réponses sur l'origine de ces phénomènes, selon la capacité des DTE à stabiliser les charges induites, soit dans leurs formes ouvertes, soit dans leurs formes fermées (cf partie 4.1). Des études du même type ont été réalisées pour des composés, dont les unités DTE sont associés, de part et d'autre, à des centres métalliques.

Tout d'abord, *Launay et coll.* ont, lors d'une première étude, associé des complexes de ruthénium à des ligands bipyridine et une unité DTE (Figure 43). Ils ont ainsi étudié le comportement photochrome du système, ainsi que les transferts d'électrons se produisant entre les deux centres métalliques, après une oxydation chimique, localisée sur les centres métalliques à l'aide de bis(pyridyl)phenyliodinium.⁸⁵ La fermeture des unités photochromes du complexe, après des irradiations avec de la lumière UV, s'est tout d'abord avérée être incomplète. Celle-ci est probablement due à une absorption résiduelle du système, centrée sur le centre métallique et piégeant le rayonnement. Une électrolyse à potentiel contrôlé pratiquée sur le complexe possédant le groupement DTE sous sa forme fermée, suivie par spectroscopie d'absorption UV-visible, a permis de mettre en évidence une réouverture lente de l'unité DTE. Des calculs théoriques ont montré que l'oxydation dé-

peuplait des orbitales du ligand, en particulier celles possédant un caractère liant situés au niveau des carbones α de l'unité DTE. Ceci se produit car les niveaux d'énergies de ces orbitales se trouvent à un niveau proche de celles des centres métalliques, lors de processus d'oxydation. Ceci engendre ainsi une réouverture lente de l'unité photochrome du composé.

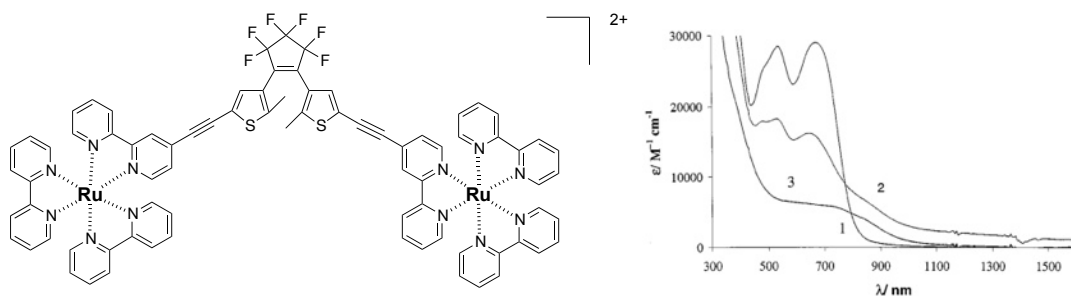


Figure 43 : Complexes de ruthénium à ligands bipyridine associés à une unité DTE (à gauche) et modulation du spectre d'absorption du complexe (1), sous la forme fermée du DTE (2), lors d'une oxydation chimique à mi-chemin et (3) en fin de réaction (à droite).⁸⁵

Un fragment DTE connecté à deux centres ferrocène par des liaisons de type acétylure préparé, par *Launay et coll.* a, quant à lui, permis de mettre en évidence un processus d'ouverture catalytique du composé photochrome fermé.⁴⁹ Ceci a été observé après une oxydation électrochimique des centres métalliques, suivant le mécanisme représenté sur la Figure 44.

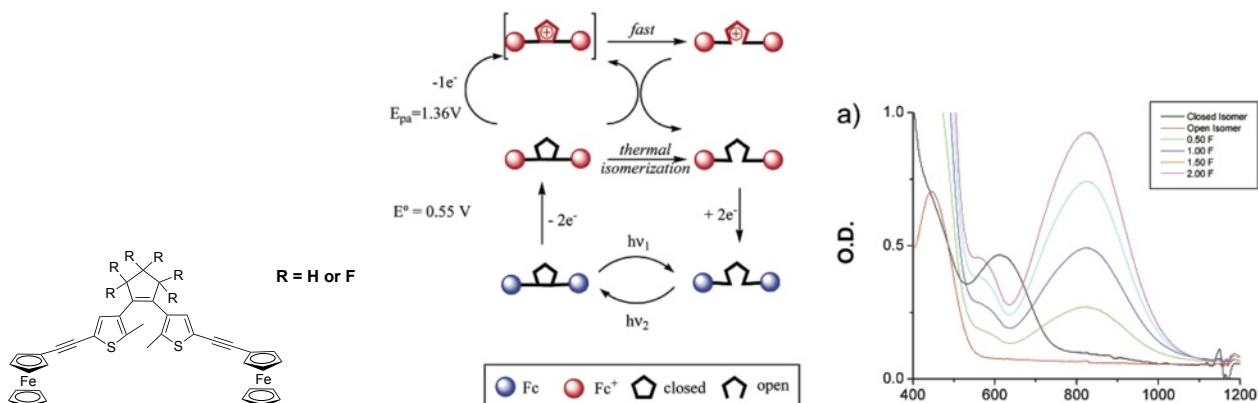


Figure 44 : Représentation schématique du processus d'oxydation, suivi d'une réouverture du DTE lors d'une réaction d'électrolyse (au centre) et modification du spectre d'absorption de l'oxydation d'une solution de complexe Fc-DTE-Fc perfluoré (à droite).⁴⁹

Abruña et coll. ont associé différents complexes de métaux de transition à ligands terpyridine avec une unité DTE, et ce afin d'étudier leurs comportements photochromes, ainsi que l'effet de l'oxydation des centres métalliques sur l'état du photochrome (Figure 45).⁸⁶

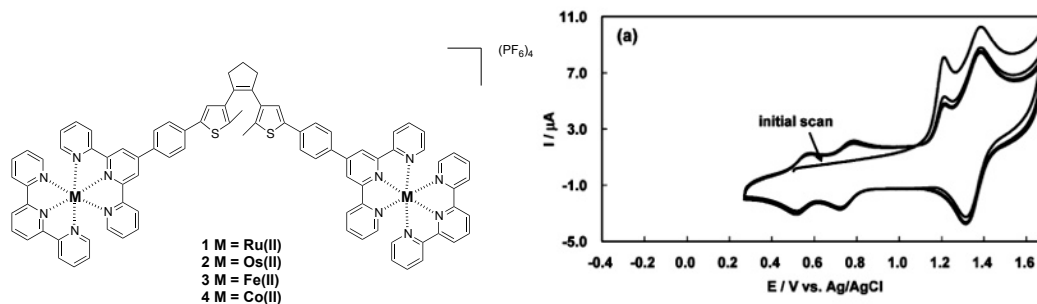


Figure 45 : Association de complexes de métaux de transition à ligands terpyridine avec une unité DTE (à gauche) et voltampérogrammes lors de balayages vers les potentiels anodiques du complexe 1 de ruthénium (à droite).⁸⁶

Les auteurs ont, ainsi, observé l'absence de comportement photochrome pour les fragments DTE des complexes de ruthénium, d'osmium ainsi que de fer, après irradiation par de la lumière UV. Ce phénomène est possiblement dû à une désactivation de l'état excité, vers un état énergétique de type MLCT, caractérisé par une large absorption observable dans le domaine du visible à $\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$. Seule l'unité DTE du complexe de cobalt, ne possédant qu'une faible absorption relative à l'état énergétique de type MLCT, présente un comportement photochrome. Le caractère paramagnétique de ce complexe ne permet cependant pas de quantifier ce phénomène par spectroscopie RMN ^1H . Les auteurs ont ensuite étudié, par voltamétrie cyclique le comportement de l'unité DTE des différents complexes, lors de balayages vers les potentiels anodiques. Lors de cette mesure, pour le complexe de ruthénium, les auteurs ont observé la présence d'une vague irréversible à $E = 1,22 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl), placée juste avant les vagues redox du centre métallique $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$. Cette vague correspond à l'oxydation des deux cycles thiophène du fragment DTE ouvert du système. Lors du balayage retour vers les potentiels cathodiques, deux nouveaux systèmes redox réversibles à plus bas potentiel (à $E_{1/2} = 0,54$ et $0,75 \text{ V}$) sont apparus et sont caractéristiques de l'oxydation d'un système plus conjugué, indiquant qu'une cyclisation électrochimique du fragment DTE a bien eue lieu. Le même type de fermeture électrochimique de l'unité DTE a été observé pour le complexe de fer. Pour les complexes d'osmium et de cobalt, l'oxydation des centres métalliques avant celle des cycles thiényles semble empêcher ce type de phénomène.

Un certain nombre de complexes organométalliques à base de fer et de ruthénium ont aussi été préparé par Akita et coll.,⁸⁷⁻⁹⁰ Rigaut et coll.,⁹¹ ainsi que Liu et coll.⁹² pour des études d'électro-cyclisation de leur unité DTE (Schéma 9).

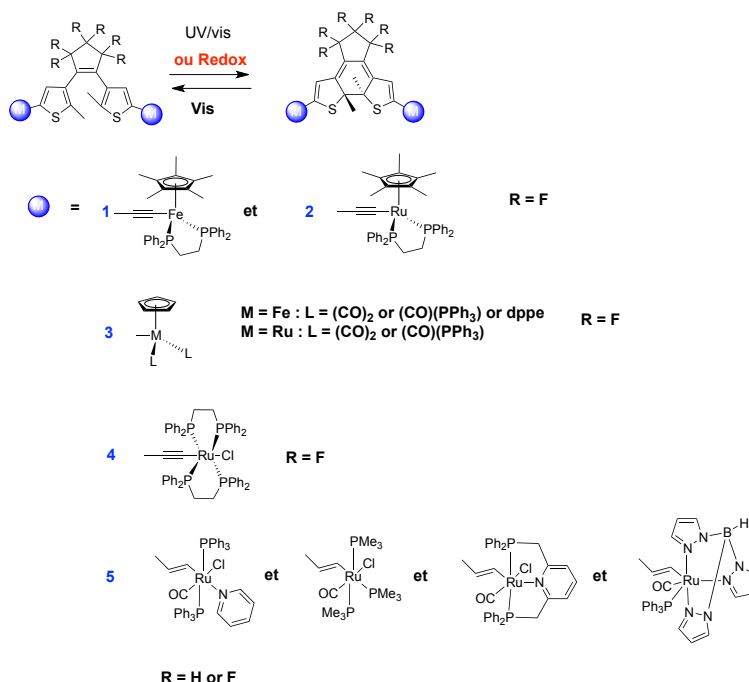


Schéma 9 : Complexes à base de fer et de ruthénium donnant lieu à des processus d'électro-cyclisation de l'unité DTE

Les complexes de type acétylure de fer et de ruthénium **1**,⁸⁷ et **2**,⁸⁹ préparés par *Akita et coll.*, présentent tous une activité photochrome, mais n'ont pas le même comportement lors du processus d'oxydation des centres métalliques dans leur forme ouverte (Figure 46). En effet, seul le complexe **2** de ruthénium semble présenter une délocalisation suffisamment importante sur le ligand photochrome pour induire une électro-cyclisation. Dans le cas du complexe de fer, l'oxydation est trop localisée sur le centre fer pour conduire à ce phénomène. Ce comportement a été observé particulièrement en voltamétrie cyclique. Il a ainsi été montré que la fermeture électrochimique du fragment DTE se produit au potentiel d'oxydation du centre métallique, soit à un potentiel plus bas que ceux déjà observé pour ce type de composés photochromes purement organiques.

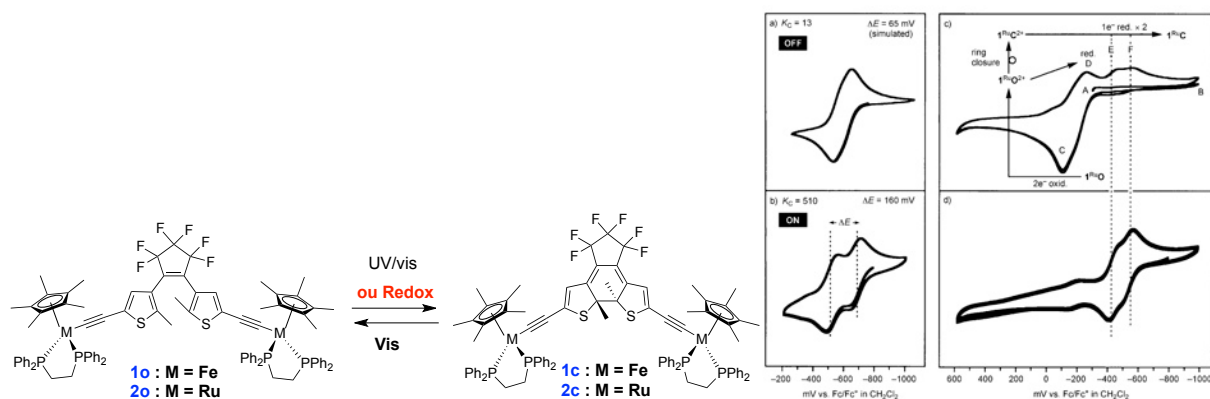


Figure 46 : Complexe 1 et 2 (à gauche), voltampérogrammes a) de 1o, b) 1c c) 2o, d) 2c.^{87,89}

Les complexes **3**^{70,90} possédant des liaisons de type carbène préparés par *Akita et coll.* ne présentent pas tous de comportements photochromes (Figure 47). Cependant, ils montrent tous une fermeture électrochimique, après une oxydation aux potentiels d'oxydation des centres métalliques. Ces comportements ont également été observés, lors d'études de voltampérométries cycliques.

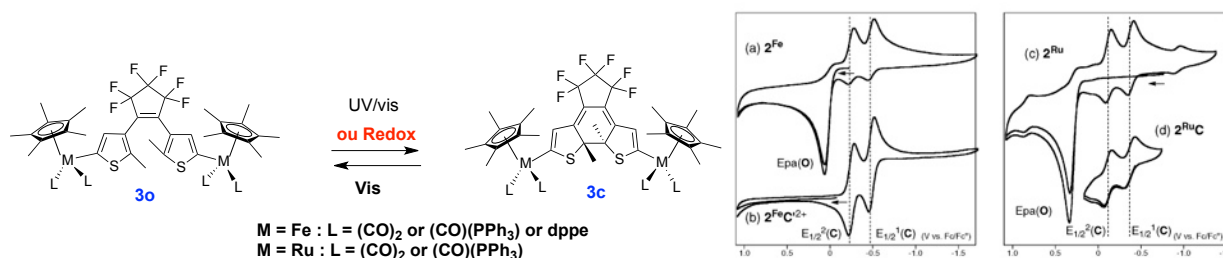


Figure 47 : Complexes 3 (à gauche), voltampérogrammes a) de 3o : M = Fe, L = (CO)₂, b) de 3c : M = Fe, L = (CO)₂, c) de 3o : M = Ru, L = (CO)₂, d) de 3c : M = Ru, L = (CO)₂.^{70,90}

Le complexe **4** de type acétylure de ruthénium préparé au laboratoire, possède aussi, en plus d'un photochromisme quantitatif et réversible, une fermeture électrochimique à bas potentiel de son unité DTE (Figure 48).⁹¹ Un voltampérogramme simulé, s'accordant parfaitement avec celui obtenu expérimentalement, ainsi que des calculs théoriques ont permis de prouver que ce type de processus de cyclisation impliquait, dans un premier temps, deux oxydations centrées sur les deux centres métalliques. Un couplage radicalaire peut ensuite avoir lieu (processus EEC). Le processus de fermeture électrochimique de ce type de système est, donc, bien différent de ceux observés pour des fragments DTE purement organiques. Dans ces systèmes, le couplage se produit, en effet, dès la première oxydation d'un cycle thiophénique par un mécanisme de type ECE.^{46,47,53}

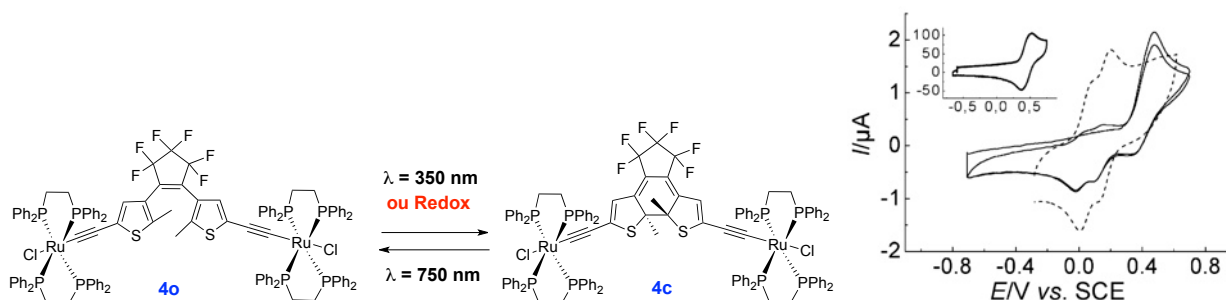


Figure 48 : Complexe 4 (à gauche), voltampérogrammes de 5o (traits pleins) et 5c (traits pointillés). L'insert montre un scan à 50 V/s.⁹¹

Les complexes **5** préparés par *Liu et coll.* de type vinyle de ruthénium, et possédant différents types de fragments DTE et de ligands autour du métal présentent tous un caractère photochrome ainsi

qu'électrochrome (Figure 49).⁹² Les potentiels d'oxydation des complexes sont modifiés, ici, notamment, en fonction du type d'unité DTE (i.e. oxydation à plus bas potentiels pour les DTE au cycle cyclopentène hexahydrogéné). Les rendements quantiques de fermetures de ces complexes sont modulés en fonction du type de phosphine autour du ruthénium (i.e. plus élevé pour une phosphine riche en électrons).

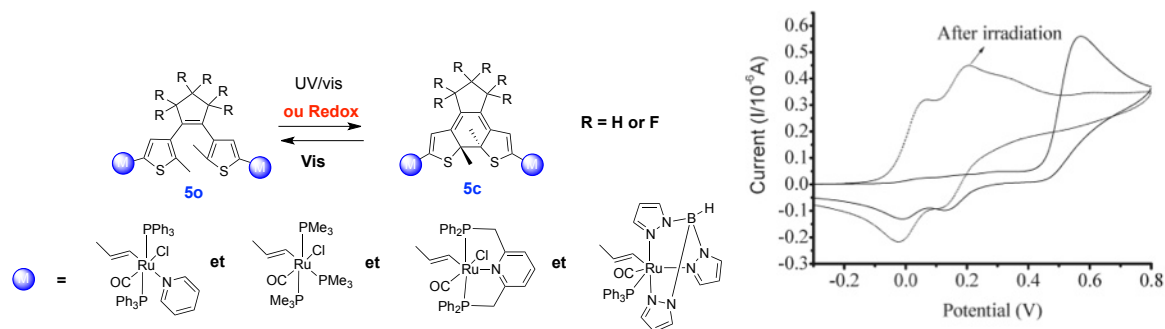


Figure 49 : Complexes 5 (à gauche), voltampérogrammes avant et après irradiations de 5 portant les groupes $\text{Ru}(\text{PMe}_3)_3\text{ClCO}$.⁹²

5. ASSOCIATION DE PLUSIEURS UNITÉS DTE POUR LA RÉALISATION DE COMMUTATEURS À PLUSIEURS ÉTATS

Dans le but d'obtenir des systèmes possédant un plus grand nombre d'états commutables, des associations de composés photochromiques ont été réalisées au sein d'une même molécule, par exemple afin d'obtenir des matériaux aux réponses multiples.⁹³⁻⁹⁵

Andreasson et coll. ont, par exemple, associé en 2008 une unité DTE et deux fragments fulgides (FG) au sein d'un même composé (Figure 50, à gauche).⁹³ Les auteurs ont, ainsi, pu obtenir un système commutable en un total de quatre états (FGo-DTEo, FGc-DTEo, FGo-DTEc et FGc-DTEc), selon le stimulus utilisé pour sensibiliser les deux unités photochromes. Deux états marqués (FGo-DTEc et FGc-DTEo) ont pu être observés par spectroscopie d'absorption UV-visible. En effet, ces espèces possèdent des absorptions à des longueurs d'ondes différentes dans le domaine du visible (FGo-DTEc : $\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ nm}$ et FGc-DTEo : $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$, Figure 50 à droite).

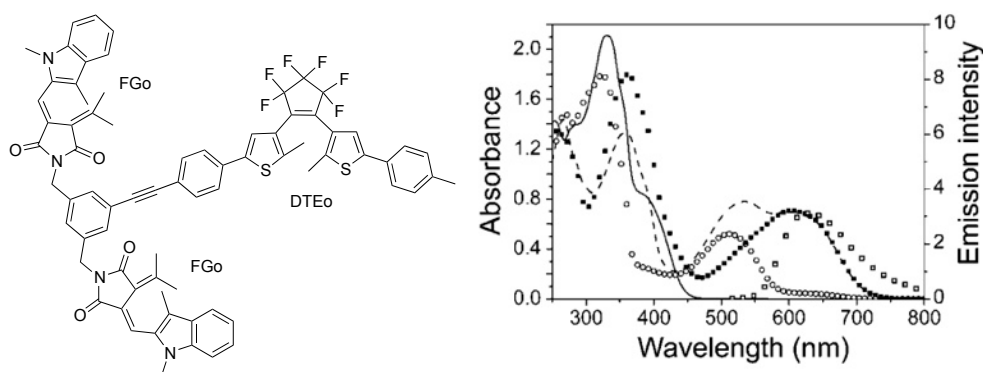


Figure 50 : Association de deux unités fulgide et d'un fragment DTE (à gauche), spectres d'absorptions de FGo-DTEo (-), FGc-DTEo (○), FGo-DTEc (■), et FGc-DTEc (- - -) et de fluorescence à $\lambda_{em} = 630$ nm du composé FGc-DTEo (□) lors d'une excitation à 500 nm.⁹³

Dans cette partie, nous allons nous intéresser uniquement aux systèmes associant des fragments DTE identiques, du fait de leur plus grande facilité de synthèse.

5.1. LES ASSOCIATIONS DE PLUSIEURS DTE SYNTHÉTISÉS

Un certain nombre d'unités DTE identiques ont été associées dans différents systèmes par des ponts organiques, inorganiques ou organométalliques. Nous porterons notre attention, ici, sur la nature du photochromisme de ces assemblages. Certaines associations voient toutes leurs unités photochromes se fermer sous irradiations lumineuses UV (Schéma 10).⁹⁶⁻¹⁰⁶ Dans ce cas de figure, les fermentures des unités DTE se font l'une après l'autre en solution, au travers de mélange d'espèces dites "ouvertes-ouvertes", "ouvertes-fermées" et "fermées-fermées". Dans certains des cas (A-E, G-J) décrits Schéma 10, la conjugaison électronique est maintenue entre les deux unités photochromes, alors que dans d'autres cas, elle est interrompue (F).

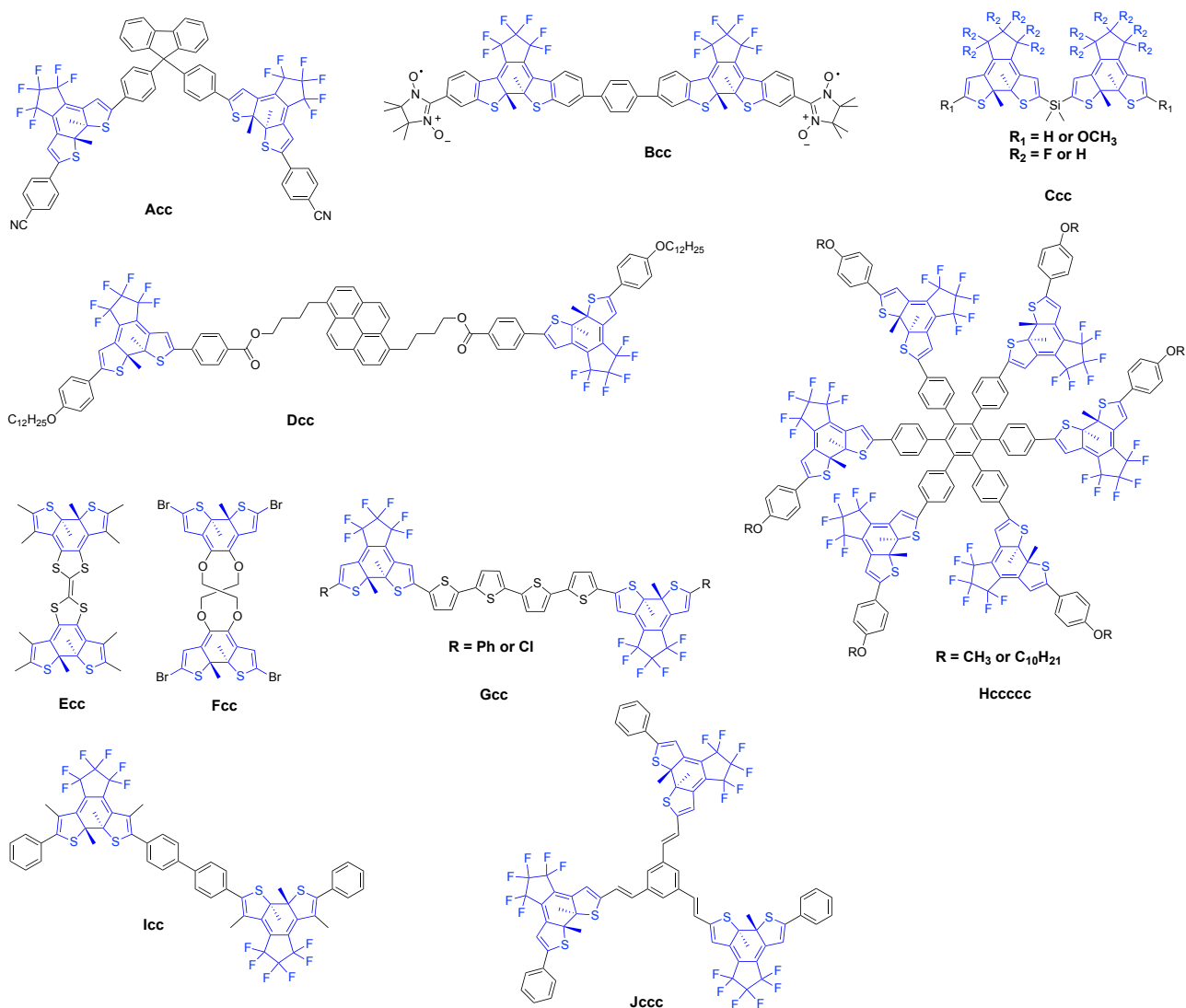


Schéma 10 : Photochromisme complet des deux unités DTE reliées par un pont organique.⁹⁶⁻¹⁰⁶

Les associations de certains métaux lourds avec des unités DTE peuvent permettre, comme cela a été vu plus tôt dans ce chapitre, de sensibiliser ces composés photochromes via leur état triplet, lors d'irradiations lumineuses. Dans certains cas, tels que ceux (A-E) représentés Schéma 11, ce procédé est évoqué pour expliquer la cyclisation de toutes les unités DTE présentes dans les complexes, de façon successive.¹⁰⁷⁻¹¹¹

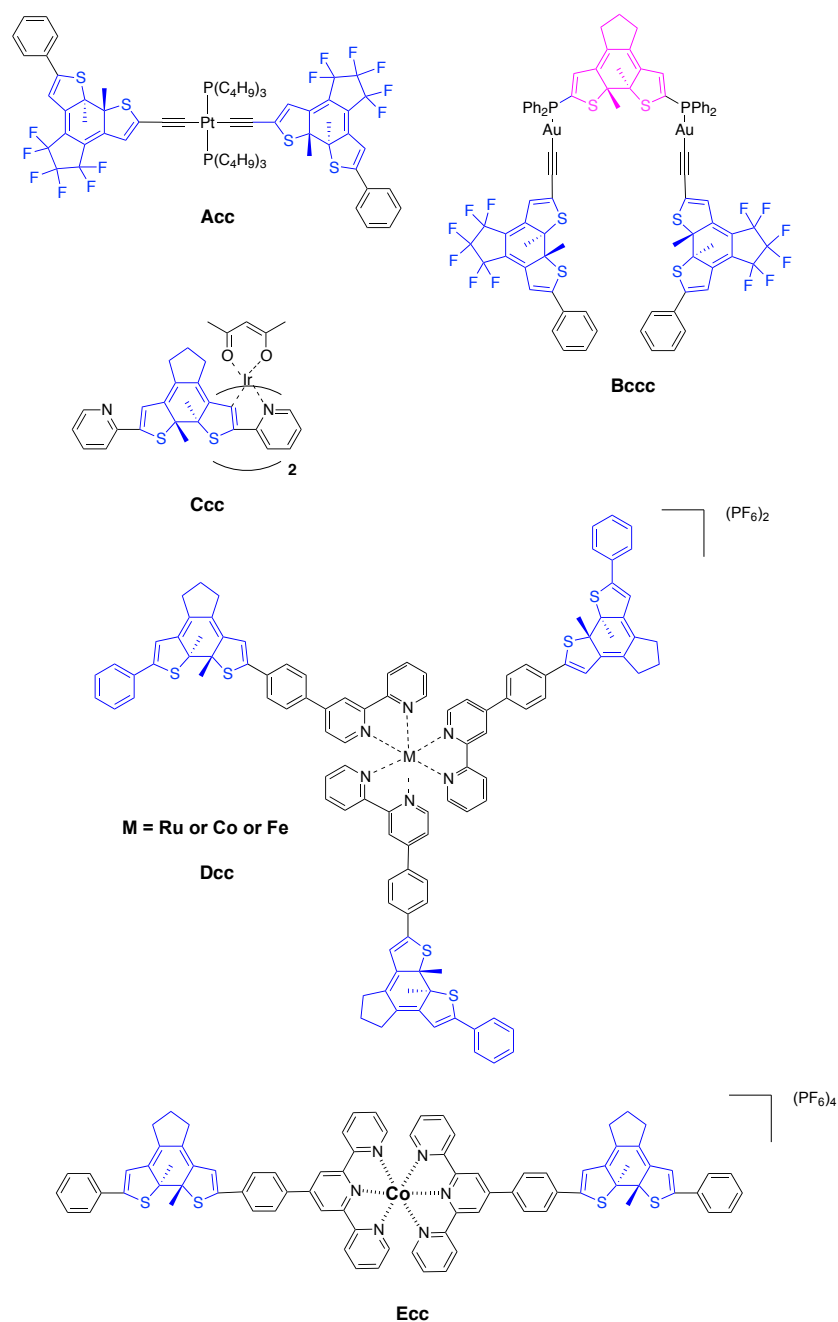


Schéma 11 : Photochromisme complet de deux unités DTE reliées par un pont organométallique.¹⁰⁷⁻¹¹¹

A contrario, d'autres systèmes associant également plusieurs unités DTE par des ponts organiques conjugués (**K-S**), voient, seulement certaines de leurs unités photochromes se fermer sous irradiations lumineuses UV (Schéma 12).¹¹²⁻¹¹⁹ Pour d'autres systèmes, dont les fragments DTE, partagent un cycle thiophène, la fermeture de la seconde unité photochrome ne se produit pas. Des raisons relatives à des contraintes stériques trop importantes à apporter au composé pour rapprocher les atomes de carbone des cycles thiophènes réalisant la liaison sont invoquées.

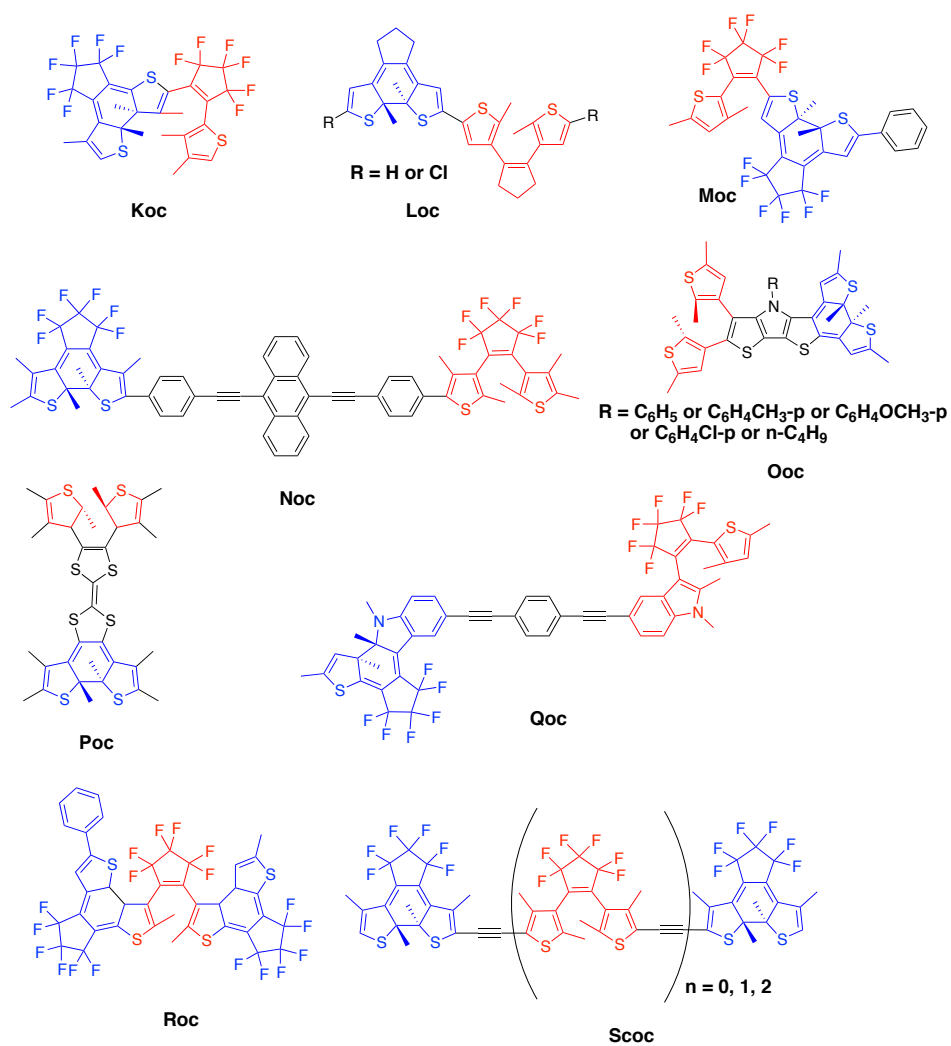
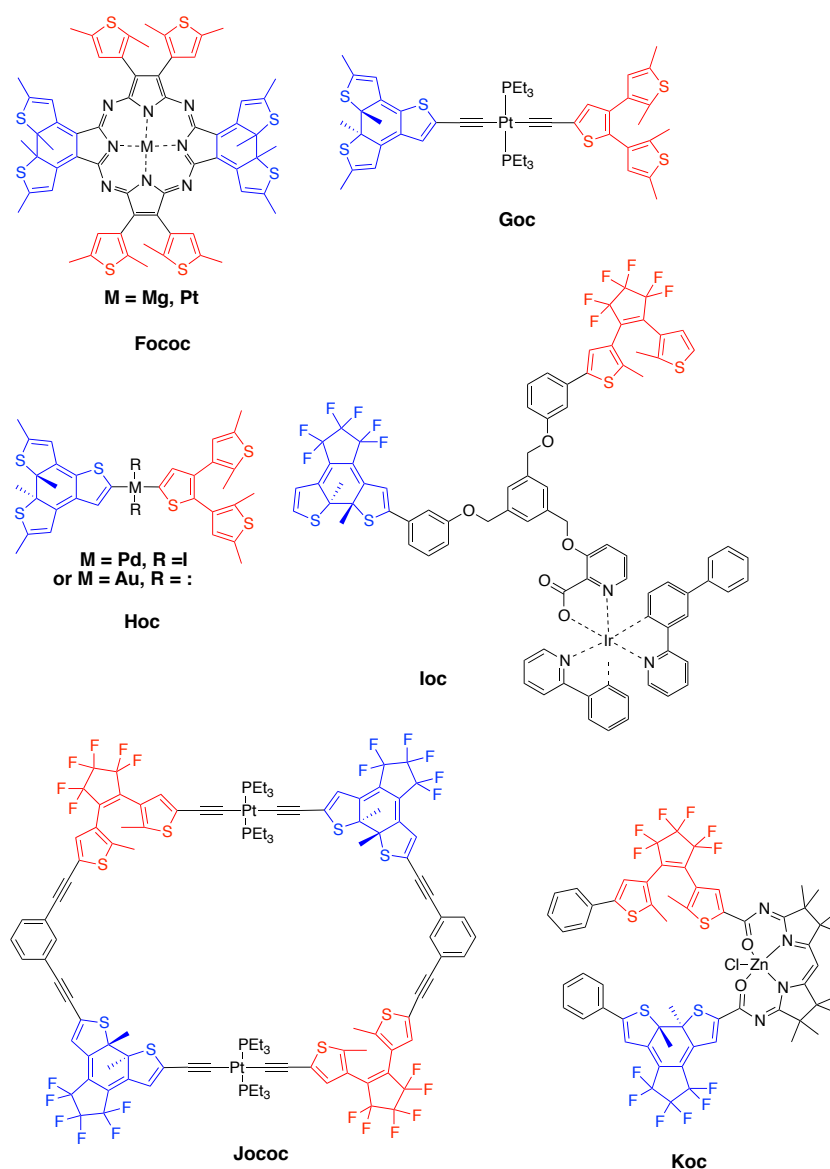


Schéma 12 : Photochromisme incomplet de deux unités DTE reliées par un pont organique.¹¹²⁻¹¹⁹

Ces cas de fermetures incomplètes sont aussi observés pour des assemblages d'unités photochromes et de centres métalliques (**F-K**) représentés sur le Schéma 13.¹²⁰⁻¹²⁷

Schéma 13 : Photochromisme incomplet de deux unités DTE reliées par un pont métallique.¹²⁰⁻¹²⁷

Ainsi les raisons des fermetures complètes ou partielles des unités photochromes des systèmes exposés ici, après des irradiations lumineuses, ne sont pas véritablement rationalisées par les auteurs. Dans certains cas, en effet (**Goc** Schéma 13 et **Acc** Schéma 11), les structures des composés sont proches, mais les espèces obtenues après des irradiations UV ne possèdent pas le même nombre d'unités DTE cyclisées. Plusieurs raisons sont mises en avant par les auteurs pour rationaliser les absences de secondes cyclisations des composés "ouverts-fermés" représentés Schéma 12 et 13. Certains invoquent un piégeage de l'état excité des unités DTE ouvertes au sein de(s) fragment(s) DTE fermé(s).

5.2. ANALYSES THEORIQUES DE LA FERMETURE DE SYSTÈMES À PLUSIEURS DTE

Afin d'essayer d'apporter des réponses au comportement photochrome de systèmes comportant plusieurs unités DTE, des chimistes théoriciens ont réalisé des calculs de densités électroniques dépendant du temps (TD-DFT) pour certains des systèmes (Schéma 14, **I-IV**).

Lors d'un premier travail sur ce sujet, *Jacquemin et coll.*, ont réalisé des calculs de densités électroniques relatifs à des transitions énergétiques pour les trois formes possibles des systèmes représentés Schéma 14.¹²⁸

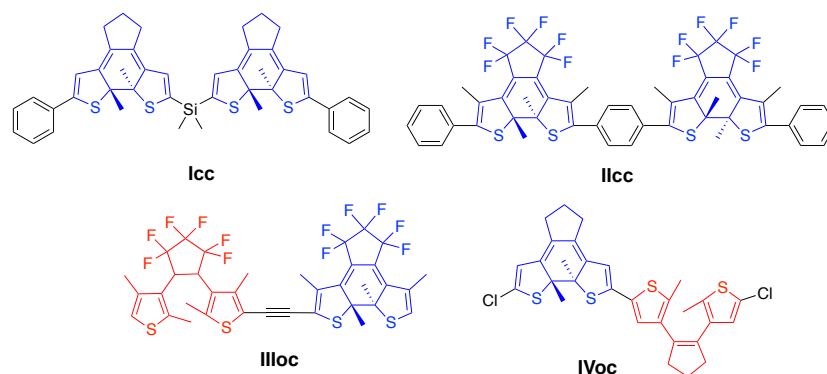


Schéma 14 : Études théoriques du photochromisme d'assemblages de DTE.¹²⁸

Ainsi a-t-il été conclu pour le système **I**, dont l'étude expérimentale avait, par ailleurs, démontré la fermeture complète des deux DTE,⁹⁷ que ceux-ci agissaient de façon indépendante. Le centre de silicium agit tel un isolant, et ne permet aucune communication électronique entre les deux unités photochromes. Ainsi, dans **Ioc**, une transition de l'orbitale HOMO -1 vers une autre LUMO +1 va induire la fermeture de la deuxième unité, de manière tout à fait analogue à la première fermeture (Figure 51). Les composés **II**,¹⁰⁰ et **III**,¹¹⁵ dont les deux unités photochromes sont reliées par des ponts conjugués, et qui présentent une forte délocalisation électronique entre elles, ne possèdent pas le même photochromisme. En étudiant les orbitales jouant un rôle clé dans les transitions électroniques correspondantes aux bandes d'absorption UV de ces systèmes, les auteurs ont réussi à rationaliser le fait que la seconde fermeture de cycle se produit pour le composé **II**, mais pas pour le **III**. En effet, pour le composé à pont phényle, les orbitales HOMO et LUMO présentent suffisamment de densité électronique sur les deux carbones des cycles thiophène permettant de réaliser la liaison à l'état excité. En particulier, la LUMO possède un caractère liant, permettant la formation de la nouvelle liaison. Les orbitales calculées du composé à pont acétylure présentent, quant à elles, un ca-

ractère anti-liant, ne permettant pas une fermeture photochimique de la seconde unité DTE. De tels calculs n'ont pas permis d'élucider le photochromisme du composé **IV**,¹¹⁷ dans la mesure où des irradiations lumineuses induisent la formation d'un sous-produit non photochrome.

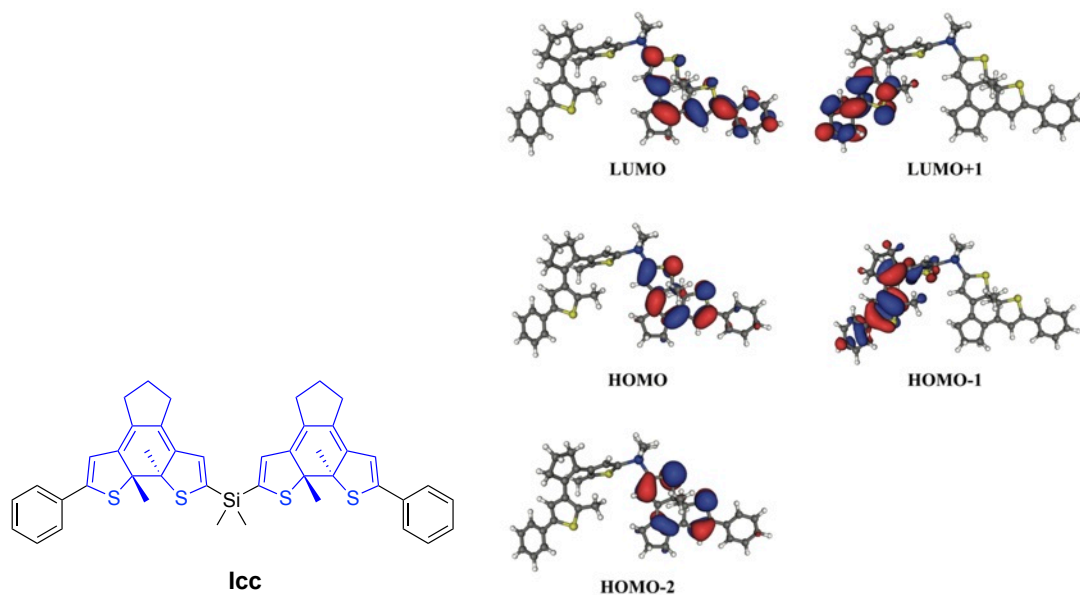


Figure 51 : Composé Icc à pont silicium (à gauche), topologie des orbitales moléculaires frontières de Ioc (à droite).¹²⁸

Un autre travail de modélisation moléculaire, prenant en compte l'environnement stérique, a été réalisé par *Jacquemin et coll.*, afin de calculer les différents états d'énergie excités de quatre composés à base DTE (**I-IV**, Schéma 15).¹²⁹ Dans ce cas, une attention spéciale a été portée à la géométrie, en plus des transitions électroniques et des caractéristiques orbitales des espèces ouvertes-fermées.

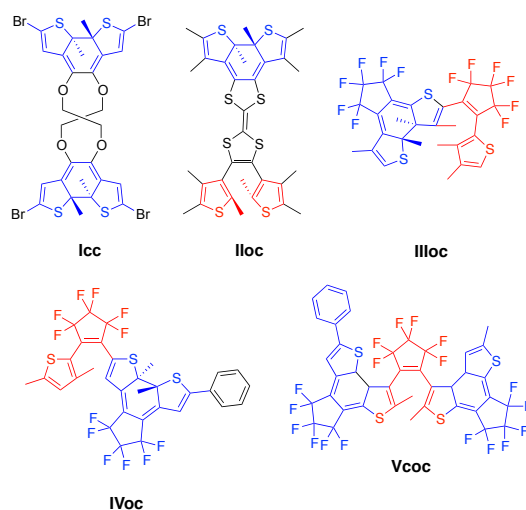


Schéma 15 : Études théoriques du comportement photochrome d'assemblages de fragments DTE.¹²⁹

Le composé **I**,¹⁰² présente un photochromisme complet de ses deux unités DTE, dans la mesure où il a été observé que les deux centres photochromes étaient électroniquement indépendants (Figure 52, à droite). La densité électronique de l'orbitale de plus basse énergie non occupée (LUMO) de l'état ouvert-fermé du composé **II** est entièrement localisée sur le fragment DTE fermé. Ceci a permis d'apporter une explication à la non-fermeture du second centre photochrome de l'espèce. En effet, la présence de densité électronique, sur un des carbones α des cycles thiophène de l'unité DTE à cycliser, est nécessaire dans l'orbitale moléculaire de l'espèce à l'état excité. Ce comportement a par ailleurs été observé expérimentalement.¹⁰⁵

Les contraintes stériques trop importantes qu'engendrerait la fermeture du second fragment DTE de l'espèce **III**,¹¹³ a été mis en avant, après analyse des calculs de géométrie spatiale des orbitales des systèmes, réalisés par les auteurs. Les calculs réalisés sur les orbitales du composé **IV**,¹¹² dans son état ouvert-fermé, ont révélé l'absence simultanée de densité électronique sur les carbones ad hoc, ainsi que d'une orientation anti-parallèle des deux cycles thiophènes. Ces deux paramètres sont, en effet, indispensables afin de permettre une cyclisation du fragment photochrome ouvert de **IVoc**. La fermeture d'une unité DTE sur un des côtés du composé **V**,¹¹⁴ a révélé, au travers de l'étude des distances entre les carbones des thiophènes de l'unité photochrome centrale, une distance trop longue pour permettre la création d'une liaison covalente lors de la seconde fermeture.

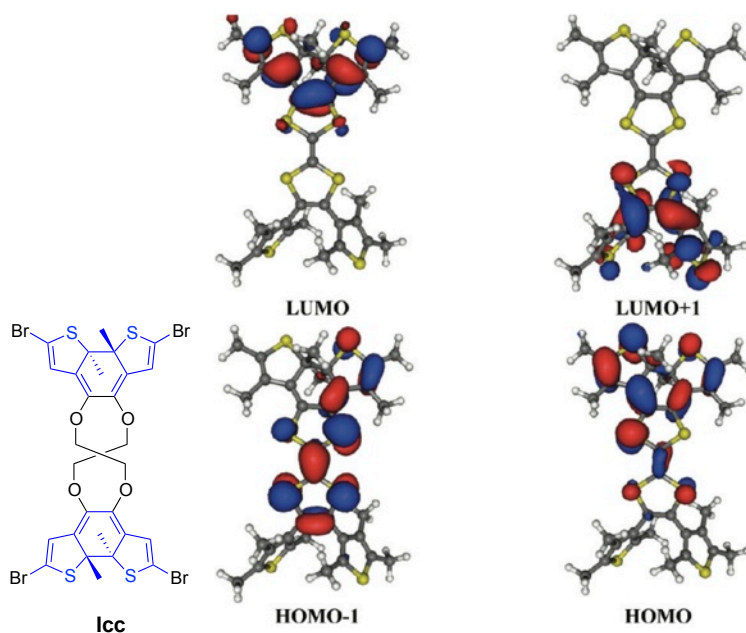


Figure 52 : Composé **Icc** (à gauche), représentation des quatre orbitales moléculaires frontières calculées de **Iloc**. Le fragment DTE fermé est localisé au sommet.¹²⁹

Ainsi, il a été démontré au travers de ces études théoriques, qu'à l'aide d'une simple, mais néanmoins minutieuse, analyse des orbitales moléculaires impliquées dans les différentes bandes d'absorption des trois formes des systèmes, ainsi que de leurs géométries, il était possible de déterminer la présence ou l'absence de la forme doublement fermée des systèmes. Malgré tout, il ne faut pas oublier de préciser que ce type d'étude est basée sur des calculs d'énergies d'orbitales moléculaires, dans des conditions de systèmes statiques. Des paramètres dynamiques pouvant modifier ces différents états énergétiques ne sont pas pris en compte ici.

Après avoir étudié différentes associations de centres métalliques et d'unités photochromes, dans le but d'obtenir des systèmes à réponses multiples, nous allons, dans la suite de ce chapitre, présenter quelques greffages de ces composés sur des surfaces métalliques. Ceux-ci montreront que leurs propriétés de commutations peuvent être utilisées pour la réalisation de dispositifs commutables.

6. MODULATION DE PROPRIÉTÉS DE SURFACES APRÈS ADAPTATION DE COMPOSÉS PHOTOCHROMES

Le greffage de composés photochromes sur des surfaces métalliques conductrices a permis de moduler certaines propriétés de ces assemblages. Ainsi, par exemple, les propriétés de conductivité¹³⁰⁻¹⁴⁹ ou de luminescence^{150,151} de ce genre de systèmes ont pu être modifiées, en changeant l'état du composé photochrome greffé.

Nous allons ici nous focaliser sur trois exemples. Le premier, concerne une modulation de la coordination d'ions métalliques en fonction de l'état du composé photochrome. Le second exemple permet la modulation de la luminescence de nanoparticules à l'aide d'un composé de type spiropyrane. Le troisième exemple présente un assemblage d'unités DTE entre deux surfaces conductrices. Dans ce cas, la modification des propriétés de conductivité entre les deux formes du composé photochrome a été étudiée.

6.1. MODULATION DES PROPRIÉTÉS DE CHELATION D'UN LIGAND PHOTOCHROME À BASE PYRIDINE

Russel et coll. ont préparé des monocouches auto-assemblées (SAM) d'un composé de type (pyridylazo)phenol sur une surface d'or (Figure 53, à gauche).¹⁵² Une fois mises au point, les SAM adoptent la forme *trans* stable du composé photochrome. L'isomère *cis* du composé de type azo-

benzène peut être obtenu après des irradiations lumineuses UV et l'isomère *trans* est reformé après irradiation avec de la lumière visible.

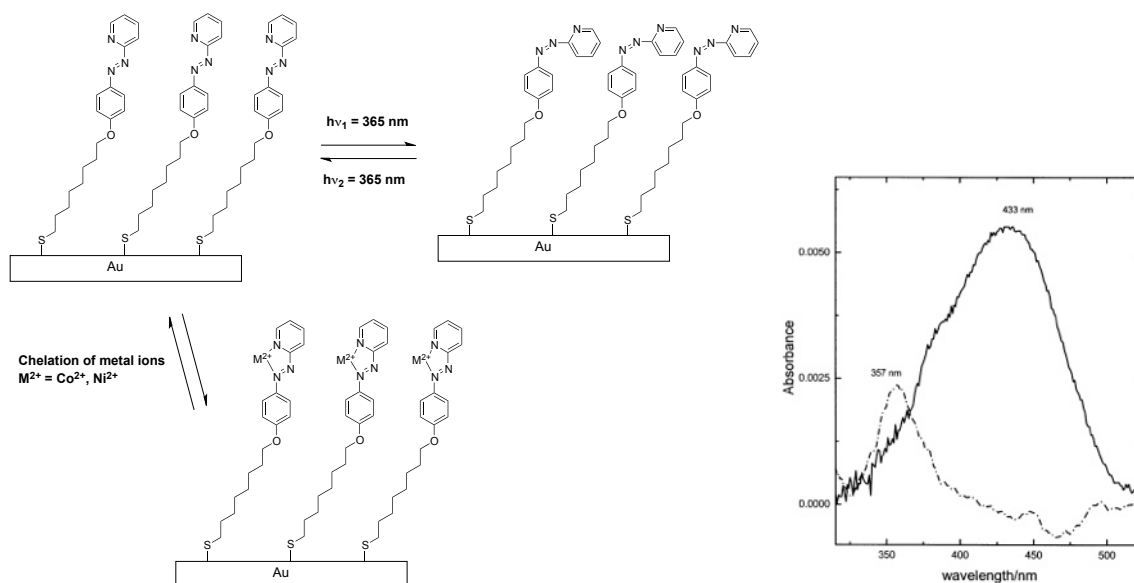


Figure 53 : Commutation photochimique et chélation ion-métal par les monocouches formées avec 8-[4-(2-pyridylazo)phenoxy]octane-SAM (à gauche) et spectres d'absorption UV-visible des deux isomères de la SAM pour l'isomère *trans* (ligne solide) et *cis* (ligne traits-pointillés) après interaction avec les ions Ni^{2+} (à droite).¹⁵²

Les auteurs ont, ensuite, étudié les propriétés de chélation des ions métalliques Ni^{2+} et Co^{2+} sur les groupements pyridine des molécules disposées sur les surfaces pour leurs deux isomères *cis* et *trans*. L'addition de ces ions métalliques sur les SAM, lorsque le composé photochrome est sous sa forme *cis*, ne provoque aucune modification de son spectre d'absorption (Figure 53, à droite). En revanche, lorsque le fragment diazobenzène est isomérisé en sa forme *trans*, cette même addition provoque un déplacement bathochrome et hyperchrome de la longueur d'onde maximum d'absorption du système. De même, une diminution notable des intensités des courants est mesurée en voltamétrie cyclique. Ainsi, le composé photochrome permet une détection de certains cations métalliques lorsqu'il est sous la bonne forme.

6.2. MODULATION DE LA LUMINESCENCE DE NANOPARTICULES À L'AIDE D'UN STIMULUS LUMINEUX

Li et coll. ont développé et mis au point des nanoparticules à base de polystyrène, fonctionnalisées par une unité photochrome de type spiropyrane (Figure 54).¹⁵³ Ces nanoparticules ont été préparées par une méthode de polymérisation par émulsion. Une modulation de la luminescence a été obser-

vée pour ces nanoparticules lors d'irradiations lumineuses UV et visibles, qui induisent la transformation de l'unité photochrome entre ses formes spiropyrane (non émissive dans la région du visible) et mérocyanine.

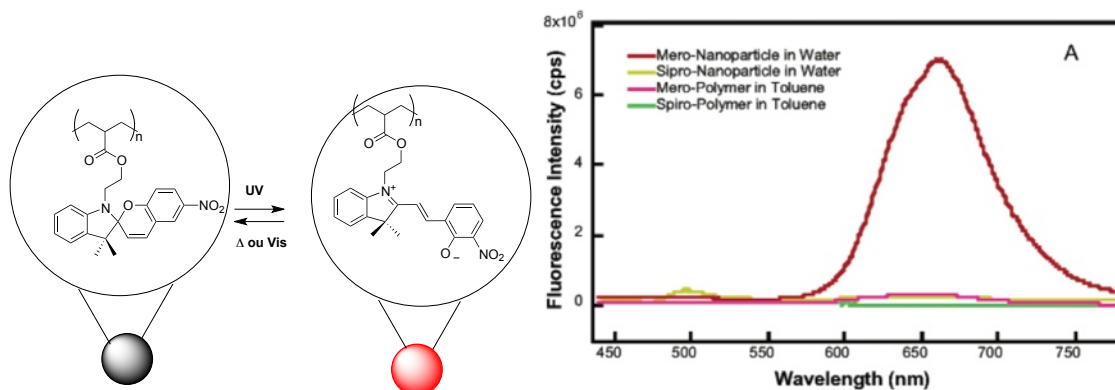


Figure 54 : Nanoparticules de polymère fonctionnalisées avec une unité spiropyrane (à gauche), modulation de la luminescence de l'assemblage sous la forme mérocyanine (courbe rouge) et spiropyrane (courbe jaune) à l'aide d'irradiations lumineuses (à droite).¹⁵³

6.3. MODULATION DE LA CONDUCTIVITE D'UNE MONOCOUCHE A BASE DE DTE ENTRE DEUX ELECTRODES CONDUCTRICES

Feringa et coll. ont préparé des jonctions moléculaires, à partir de monocouches auto-assemblées de molécules contenant une unité DTE sur une surface d'or (Schéma 16). Celles-ci possèdent, de part et d'autre du centre photochrome, des groupements thiophénols, orientés en position *meta* par rapport au composé photochrome.¹³³ Ce type de substitution sur le phényle est choisi pour interrompre la conjugaison entre le fragment DTE et la surface d'or. Un travail préalable des mêmes auteurs avait, en effet, montré qu'une conjugaison totale entre l'unité DTE et les surfaces d'or entraînait une perturbation électronique de l'unité photochrome, empêchant sa réouverture sous irradiation visible (quenching de l'état excité).¹⁴⁹

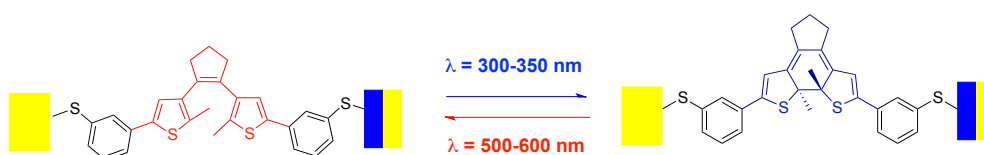


Schéma 16 : DTE placés entre deux électrodes conductrices pour une modulation de conductivité.¹³³

Afin de prévenir ce phénomène de quenching engendré par la surface d'or, les auteurs ont également recouvert les SAM formées sur la surface d'or d'un polymère conducteur. Ils ont, ensuite, recouvert celle-ci d'une seconde surface d'or (Figure 55).

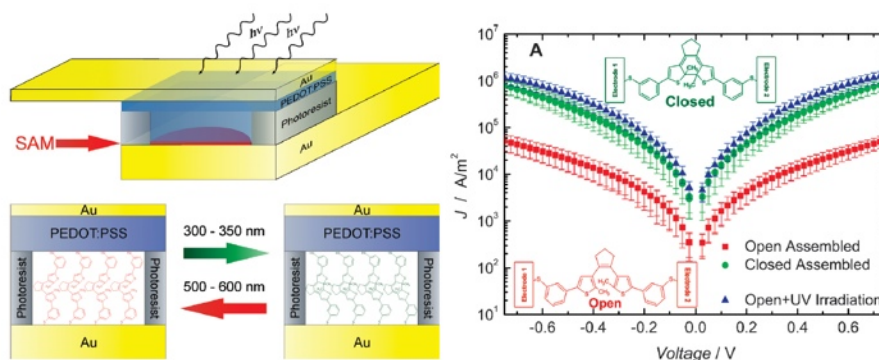


Figure 55 : À gauche : Représentation schématique du système préparé dans lequel le DTE est disposé entre une surface d'or et un polymère conducteur (PEDOT :PSS). À droite : Courbes J-V caractéristiques de la forme fermée (courbe verte) et ouverte (courbe rouge) du fragment DTE et courbe J-V caractéristique (courbe bleue).¹³³

Ainsi, les auteurs ont pu modifier de façon réversible l'état des unités DTE présentes dans les jonctions moléculaires et mesurer les courants des deux formes fermées et ouvertes dans les SAM. Le courant traversant ces systèmes s'est révélé être supérieur d'un facteur de 16 lorsque les fragments DTE présents dans ces systèmes étaient sous leurs formes fermées.

7. CONCLUSION

Au début de ce chapitre, aura donc été présenté l'intérêt du travail d'optimisation des molécules aux propriétés de commutation et en particulier des composés photochromes.

Ensuite, nous avons balayé quelques associations de composés photochromes et de centres métalliques afin de moduler les propriétés de luminescence, d'absorption UV-visible ou encore de magnétisme de ces derniers. Nous avons également observé, par l'étude de différents systèmes organométalliques, que les centres métalliques pouvaient permettre de modifier l'état du composé photochrome, en particulier des fragments DTE, à l'aide de différents stimuli appliqués sur les centres métalliques.

Nous avons ensuite montré que différentes associations d'unités DTE identiques, dans le but d'obtenir de multiples états de commutations, ne permettaient pas d'obtenir sélectivement tous les états

possibles de ces systèmes, lors de tentatives de fermetures photochimiques. Des calculs théoriques, ont montré que les raisons de fermeture ou non-fermeture des unités DTE sur ces systèmes pouvaient être multiples.

Enfin, au travers de la présentation de systèmes photochromes greffés sur des surfaces métalliques, nous avons montré le potentiel que pouvaient avoir ces molécules pour la préparation de dispositifs de commutation.

Dans les prochains chapitres, nous présenterons différentes associations de fragments organométalliques de type acétylure de ruthénium et d'unités DTE.

Nous nous intéresserons à la réalisation de systèmes trimétalliques présentant trois états accessibles de manière contrôlée (chapitre II), et à leur adaptation sur des surfaces métalliques notamment pour des mesures de conductivité (chapitre V).

Les propriétés de piégeage de la luminescence des unités DTE seront également utilisées pour une association avec un ion lanthanide (chapitre III).

Enfin, nous utiliserons les propriétés de délocalisation électronique de ce type de complexe sur l'ensemble de leurs ligands afin, également, de préparer de simples fils moléculaires devant posséder des propriétés originales de conductivité (chapitre IV).

Références bibliographiques

- (1) Shukla, S. K.; Bahar, R. I. *Nano, Quantum and molecular Computing* **2004**, Kluver.
- (2) Feynman, R. P. *Engineering and science* **1960**, Transcript of the talk given at the annual meeting american physical society on december 29th 1959.
- (3) ITRS <http://www.itrs.net/Common/2005ITRS/Home2005.html> **2005**.
- (4) Keren, K. S. B., E. Buchstab, E. Sivan, U. Braun, E. *Technical report, Science* **2003**.
- (5) Carroll, R. L.; Gorman, C. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4378.
- (6) Luo, L.; Choi, S. H.; Frisbie, C. D. *Chem. Mater.* **2010**, *23*, 631.
- (7) Lu, Q.; Liu, K.; Zhang, H.; Du, Z.; Wang, X.; Wang, F. *ACS Nano* **2009**, *3*, 3861.
- (8) Tao, N. J. *Nat Nano* **2006**, *1*, 173.
- (9) Kim; Beebe, J. M.; Olivier, C.; Rigaut, S.; Touchard, D.; Kushmerick, J. G.; Zhu, X. Y.; Frisbie, C. D. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7521.
- (10) Luo, L.; Benameur, A.; Brignou, P.; Choi, S. H.; Rigaut, S.; Frisbie, C. D. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 19955.
- (11) Metzger, R. M. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3803.
- (12) Aviram, A.; Ratner, M. A. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277.
- (13) Xu, T.; Peterson, I. R.; Lakshmikantham, M. V.; Metzger, R. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1749.
- (14) Kushmerick, J. G.; Holt, D. B.; Yang, J. C.; Naciri, J.; Moore, M. H.; Shashidhar, R. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 086802.
- (15) Feringa, B. L. *Molecular Switches*; Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.
- (16) Liu, Z.; Yasserli, A. A.; Lindsey, J. S.; Bocian, D. F. *Science* **2003**, *302*, 1543.
- (17) Lyskawa, J.; Le Derf, F.; Levillain, E.; Mazari, M.; Sallé, M.; Dubois, L.; Viel, P.; Bureau, C.; Palacin, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12194.
- (18) de Silva, A. P.; Gunaratne, H. Q. N.; Gunnlaugsson, T.; Huxley, A. J. M.; McCoy, C. P.; Rademacher, J. T.; Rice, T. E. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1515.
- (19) Valeur, B.; Leray, I. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *205*, 3.
- (20) Zhou, Y.; Zhu, C.-Y.; Gao, X.-S.; You, X.-Y.; Yao, C. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2566.
- (21) Asiri, A. M. A.; Heller, H. G.; Hursthouse, M. B.; Karalulov, A. *Chem. Commun.* **2000**, 799.
- (22) Zhang, G.; Lu, J.; Sabat, M.; Fraser, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2160.
- (23) Guerchais, V.; Ordroneau, L.; Le Bozec, H. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2533.
- (24) Bouas-Laurent, H.; Dürr, H. *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 639.
- (25) Fritzsche, J. *Comptes Rendus Acad. Sci.* **1867**, *69*, 1035.
- (26) Yokoyama, Y. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1717.
- (27) Yokoyama, Y.; Inoue, T.; Yokoyama, M.; Goto, T.; Iwai, T.; Kera, N.; Hitomi, I.; Kurita, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 3297.
- (28) Senier, A.; Sheppard, F. G. *J. Chem. Soc., Transactions* **1909**, *95*, 1943.
- (29) Cohen, M. D.; Schmidt, G. M. J.; Flavian, S. J. *J. Chem. Soc. (Resumed)* **1964**, 2041.
- (30) Nakatani, K.; Delaire, J. A. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2682.
- (31) Delaire, J. A.; Nakatani, K. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1817.
- (32) Kumar, G. S.; Neckers, D. C. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1915.
- (33) Griffiths, J. *Chem. Soc. Rev.* **1972**, *1*, 481.
- (34) Rau, H.; Lueddecke, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1616.
- (35) Tamaoki, N.; Wada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6284.

- (36) Berkovic, G.; Krongauz, V.; Weiss, V. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1741.
- (37) Heiligman-Rim, R.; Hirshberg, Y.; Fischer, E. *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 2465.
- (38) Zhou, W.; Chen, D.; Li, J.; Xu, J.; Lv, J.; Liu, H.; Li, Y. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3929.
- (39) Mitchell, R. H. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1301.
- (40) Ayub, K.; Li, R.; Bohne, C.; Williams, R. V.; Mitchell, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4040.
- (41) Irie, M.; Mohri, M. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 803.
- (42) Nakagawa, T.; Atsumi, K.; Nakashima, T.; Hasegawa, Y.; Kawai, T. *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 372.
- (43) Irie, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1683.
- (44) Gorodetsky, B.; Samachetty, H. D.; Donkers, R. L.; Workentin, M. S.; Branda, N. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2812.
- (45) Gorodetsky, B.; Branda, N. R. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 786.
- (46) Browne, W. R.; de Jong, J. J. D.; Kudernac, T.; Walko, M.; Lucas, L. N.; Uchida, K.; van Esch, J. H.; L., F. B. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6430
- (47) Browne, W. R.; de Jong, J. J. D.; Kudernac, T.; Walko, M.; Lucas, L. N.; Uchida, K.; van Esch, J. H.; L., F. B. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6414
- (48) Léaustic, A.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Maurel, F.; Midelton, S.; Guillot, R.; Métivier, R.; Nakatani, K.; Yu, P. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2246.
- (49) Guirado, G.; Coudret, C.; Launay, J.-P. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2770.
- (50) Peters, A.; Branda, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3404.
- (51) Moriyama, Y.; Matsuda, K.; Tanifuji, N.; Irie, S.; Irie, M. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3315.
- (52) Peters, A.; Branda, N. R. *Chem. Commun.* **2003**, 954.
- (53) Guirado, G.; Coudret, C.; Hliwa, M.; Launay, J.-P. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17445.
- (54) Kume, S.; Nishihara, H. *Dalton Transactions* **2008**, 3260.
- (55) Kurihara, M.; Hirooka, A.; Kume, S.; Sugimoto, M.; Nishihara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8800.
- (56) Nagashima, S.; Murata, M.; Nishihara, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4298.
- (57) Muratsugu, S.; Kume, S.; Nishihara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7204.
- (58) Mitchell, R. H.; Ward, T. R.; Chen, Y.; Wang, Y.; Weerawarna, S. A.; Dibble, P. W.; Marsella, M. J.; Almutairi, A.; Wang, Z.-Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2974.
- (59) Fernández-Acebes, A.; Lehn, J.-M. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1519.
- (60) Fernández-Acebes, A.; Lehn, J.-M. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3285.
- (61) Chen, B.; Wang, M.; Wu, Y.; Tian, H. *Chem. Commun.* **2002**, 1060.
- (62) Golovkova, T. A.; Kozlov, D. V.; Neckers, D. C. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5545.
- (63) Norsten, T. B.; Branda, N. R. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 347.
- (64) Kim, H. J.; Jang, J. H.; Choi, H.; Lee, T.; Ko, J.; Yoon, M.; Kim, H.-J. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2411.
- (65) Poon, C.-T.; Lam, W. H.; Wong, H.-L.; Yam, V. W.-W. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13992.
- (66) Aubert, V.; Guerchais, V.; Ishow, E.; Hoang-Thi, K.; Ledoux, I.; Nakatani, K.; Le Bozec, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 577.
- (67) Senechal-David, K.; Zaman, N.; Walko, M.; Halza, E.; Riviere, E.; Guillot, R.; Feringa, B. L.; Boillot, M. L. *Dalton Trans.* **2008**, 1932.
- (68) Giraud, M.; Leaustic, A.; Guillot, R.; Yu, P.; Dorlet, P.; Metivier, R.; Nakatani, K. *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1380.

- (69) Takayama, K.; Matsuda, K.; Irie, M. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5605.
- (70) Uchida, K.; Inagaki, A.; Akita, M. *Organometallics* **2007**, *26*, 5030.
- (71) Lin, Y.; Yin, J.; Yuan, J.; Hu, M.; Li, Z.; Yu, G.-A.; Liu, S. H. *Organometallics* **2010**, *29*, 2808.
- (72) Zhou, Z.; Xiao, S.; Xu, J.; Liu, Z.; Shi, M.; Li, F.; Yi, T.; Huang, C. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3911.
- (73) Zhou, Z.; Yang, H.; Shi, M.; Xiao, S.; Li, F.; Yi, T.; Huang, C. *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 1289.
- (74) Poon, C.-T.; Lam, W. H.; Yam, V. W.-W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19622.
- (75) Jukes, R. T. F.; Adamo, V.; Hartl, F. e.; Belser, P.; De Cola, L. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2779.
- (76) Indelli, M. T.; Carli, S.; Ghirotti, M.; Chiorboli, C.; Ravaglia, M.; Garavelli, M.; Scandola, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7286.
- (77) Brayshaw, S. K.; Schiffrers, S.; Stevenson, A. J.; Teat, S. J.; Warren, M. R.; Bennett, R. D.; Sazanovich, I. V.; Buckley, A. R.; Weinstein, J. A.; Raithby, P. R. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4385.
- (78) Roberts, M. N.; Nagle, J. K.; Finden, J. G.; Branda, N. R.; Wolf, M. O. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 19.
- (79) Roberts, M. N.; Nagle, J. K.; Majewski, M. B.; Finden, J. G.; Branda, N. R.; Wolf, M. O. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4956.
- (80) Ko, C.-C.; Kwok, W.-M.; Yam, V. W.-W.; Phillips, D. L. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5840.
- (81) Chan, J. C.-H.; Lam, W. H.; Wong, H.-L.; Zhu, N.; Wong, W.-T.; Yam, V. W.-W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12690.
- (82) Lee, P. H.-M.; Ko, C.-C.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6058.
- (83) Lee, J. K.-W.; Ko, C.-C.; Wong, K. M.-C.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. *Organometallics* **2006**, *26*, 12.
- (84) Yam, V. W.-W.; Ko, C.-C.; Zhu, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12734.
- (85) Fraysse, S.; Coudret, C.; Launay, J.-P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000*, 1581.
- (86) Zhong, Y.-W.; Vila, N.; Henderson, J. C.; Flores-Torres, S.; Abruña, H. D. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10470.
- (87) Tanaka, Y.; Inagaki, A.; Akita, M. *Chem. Commun.* **2007**, 1169.
- (88) Motoyama, K.; Koike, T.; Akita, M. *Chem. Commun.* **2008**, 5812.
- (89) Tanaka, Y.; Ishisaka, T.; Inagaki, A.; Koike, T.; Lapinte, C.; Akita, M. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4762.
- (90) Motoyama, K.; Li, H.; Koike, T.; Hatakeyama, M.; Yokojima, S.; Nakamura, S.; Akita, M. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10643.
- (91) Liu, Y.; Lagrost, C.; Costuas, K.; Tchouar, N.; Bozec, H. L.; Rigaut, S. *Chem. Commun.* **2008**, 6117.
- (92) Lin, Y.; Yuan, J.; Hu, M.; Cheng, J.; Yin, J.; Jin, S.; Liu, S. H. *Organometallics* **2009**, *28*, 6402.
- (93) Andreasson, J.; Straight, S. D.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Gust, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*.
- (94) Andréasson, J.; Pischel, U. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 174.
- (95) Delbeare, S.; Vermeersch, G.; Frigoli, M.; Mehl, G. H. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4090.
- (96) Arai, R.; Uemura, S.; Irie, M.; Matsuda, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9371.

- (97) Areephong, J.; Browne, W. R.; Feringa, B. L. *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 1170.
- (98) Areephong, J.; Hurenkamp, J. H.; Milder, M. T. W.; Meetsma, A.; Herek, J. L.; Browne, W. R.; Feringa, B. L. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 721.
- (99) Choi, H.; Jung, I.; Song, K. H.; Song, K.; Shin, D.-S.; Kang, S. O.; Ko, J. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 9059.
- (100) Kobatake, S. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 8359.
- (101) Kobatake, S.; Kuma, S.; Irie, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 945.
- (102) Kobatake, S.; Kuma, S.; Irie, M. *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, *20*, 960.
- (103) Matsuda, K.; Irie, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9896.
- (104) Staykov, A.; Areephong, J.; Browne, W. R.; Feringa, B. L.; Yoshikazawa, K. *ACS Nano* 2011; Vol. 5, p 1165.
- (105) Uchida, K.; Masuda, G.; Aoi, Y.; Nakayama, K.; Irie, M. *Chem. Lett.* **1999**, 1071.
- (106) Areephong, J.; Logtenberg, H.; Browne, W. R.; Feringa, B. L. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2132.
- (107) Li, B.; Wu, Y.-H.; Wen, H.-M.; Shi, L.-X.; Chen, Z.-N. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1933.
- (108) Roberts, M. N.; Carling, C.-J.; Nagle, J. K.; Branda, N. R.; Wolf, M. O. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16644.
- (109) Tan, W.; Zhang, Q.; Zhang, J.; Tian, H. *Org. Lett.* **2008**, *11*, 161.
- (110) Zhong, Y.-W.; Vilà, N.; Henderson, J. C.; Abruña, H. c. D. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7080.
- (111) Zhong, Y.-W.; Vila, N.; Henderson, J. C.; Abruña, H. D. *Inorg. Chem.* **2008**, *48*, 991.
- (112) Higashiguchi, K.; Matsuda, K.; Irie, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3537.
- (113) Higashiguchi, K.; Matsuda, K.; Matsuo, M.; Yamada, T.; Irie, M. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **2002**, *152*, 141.
- (114) Higashiguchi, K.; Matsuda, K.; Tanifuji, N.; Irie, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8922.
- (115) Kaieda, T.; Kobatake, S.; Miyasaka, H.; Murakami, M.; Iwai, N.; Nagata, Y.; Itaya, A.; Irie, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2015.
- (116) Kawai, T.; Sasaki, T.; Irie, M. *Chem. Commun.* **2001**, 711.
- (117) Peters, A.; Branda, N. R. *Adv. Mater. Opt. Electron.* **2000**, *10*, 245.
- (118) Saita, S.; Yamaguchi, T.; Kawai, T.; Irie, M. *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 2300.
- (119) Wong, H.-L.; Ko, C.-C.; Lam, W. H.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10005.
- (120) Luo, Q.; Chen, M.; Tian, H. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 233.
- (121) Tian, H.; Chen, B.; Tu, H. Y.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 918.
- (122) Lee, I.; You, Y.; Lim, S.-J.; Park, S. Y. *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 888.
- (123) Wong, H.-L.; Tao, C.-H.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 471.
- (124) Zhao, H.; Al-Atar, U.; Pace, T. C. S.; Bohne, C.; Branda, N. R. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **2008**, *200*, 74.
- (125) Yam, V. W.-W.; Lee, J. K.-W.; Ko, C.-C.; Zhu, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 912.
- (126) Jung, I.; Choi, H.; Kim, E.; Lee, C.; Kang, S.; Ko, J. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 12256.
- (127) Luo, Q.; Cheng, S.; Tian, H. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 7737.
- (128) Jacquemin, D.; Perpète, E. A.; Maurel, F. o.; Perrier, A. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9489.
- (129) Perrier, A. I.; Maurel, F. o.; Jacquemin, D. *T J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 9193.
- (130) Odell, A.; Delin, A.; Johansson, B.; Rungger, I.; Sanvito, S. *ACS Nano* **2010**, *4*, 2635.

- (131) Tam, E. S.; Parks, J. J.; Shum, W. W.; Zhong, Y.-W.; Santiago-Berrinos, M. B.; Zheng, X.; Yang, W.; Chan, G. K. L.; AbrunÃa, H. D.; Ralph, D. C. *ACS Nano* **2011**, *5*, 5115.
- (132) Katsonis, N.; Kudernac, T.; Walko, M.; van der Molen, S. J.; van Wees, B. J.; Feringa, B. L. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1397.
- (133) Kronemeijer, A. J.; Akkerman, H. B.; Kudernac, T.; van Wees, B. J.; Feringa, B. L.; Blom, P. W. M.; de Boer, B. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1467.
- (134) Ferri, V.; Elbing, M.; Pace, G.; Dickey, M. D.; Zharnikov, M.; Samorì, P.; Mayor, M.; Rampi, M. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3407.
- (135) Ikeda, M.; Tanifuji, N.; Yamaguchi, H.; Irie, M.; Matsuda, K. *Chem. Commun.* **2007**, 1355.
- (136) Yamaguchi, H.; Matsuda, K. *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 946.
- (137) Collier, C. P.; Ma, B.; Wong, E. W.; Heath, J. R.; Wudl, F. *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 458.
- (138) Nishihara, H.; Kanaizuka, K.; Nishimori, Y.; Yamanoi, Y. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2674.
- (139) Kudernac, T.; Katsonis, N.; Browne, W. R.; Feringa, B. L. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7168.
- (140) Lara-Avila, S.; Danilov, A. V.; Kubatkin, S. E.; Broman, S. L.; Parker, C. R.; Nielsen, M. B. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 110829073004028.
- (141) Matsuda, K.; Yamaguchi, H.; Sakano, T.; Ikeda, M.; Tanifuji, N.; Irie, M. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17005.
- (142) Tsuji, Y.; Staykov, A.; Yoshizawa, K. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 21477.
- (143) Guo, X.; Huang, L.; O'Brien, S.; Kim, P.; Nuckolls, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15045.
- (144) Uchida, K.; Yamanoi, Y.; Yonezawa, T.; Nishihara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9239.
- (145) Whalley, A. C.; Steigerwald, M. L.; Guo, X.; Nuckolls, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12590.
- (146) van der Molen, S. J.; Liao, J.; Kudernac, T.; Agustsson, J. S.; Bernard, L.; Calame, M.; van Wees, B. J.; Feringa, B. L.; Schönenberger, C. *Nano Lett.* **2008**, *9*, 76.
- (147) Li, J.; Speyer, G.; Sankey, O. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*.
- (148) Kim, E.; Kim, M.; Kim, K. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 6814.
- (149) Dulić, D.; van der Molen, S.; Kudernac, T.; Jonkman, H.; de Jong, J.; Bowden, T.; van Esch, J.; Feringa, B.; van Wees, B. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 207402.
- (150) Boyer, J.-C.; Carling, C.-J.; Chua, S. Y.; Wilson, D.; Johnsen, B.; Baillie, D.; Branda, N. R. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3122.
- (151) Boyer, J.-C.; Carling, C.-J.; Gates, B. D.; Branda, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15766.
- (152) Wang, Z.; Cook, M. J.; Nygård, A.-M.; Russell, D. A. *Langmuir* **2003**, *19*, 3779.
- (153) Zhu, M.-Q.; Zhu, L.; Han, J. J.; Wu, W.; Hurst, J. K.; Li, A. D. Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4303.

CHAPITRE 2 :
FERMETURES SUCCESSIVES CONTRÔLÉES D'UNITÉS PHO-
TOCHROMES IDENTIQUES À L'AIDE DE STIMULI ÉLECTRO-
CHIMIQUES ET OPTIQUES

1. INTRODUCTION

La conception et l'étude de molécules photochromes opérant telles des commutateurs moléculaires a été l'objet d'un grand intérêt ces dernières années, ainsi que nous avons pu en avoir un aperçu dans le premier chapitre de ce manuscrit.¹⁻⁸ En effet, sous l'influence d'un stimulus lumineux extérieur, et au travers d'une transformation réversible, ces composés peuvent permettre une modification de leurs propriétés (Figure 1).

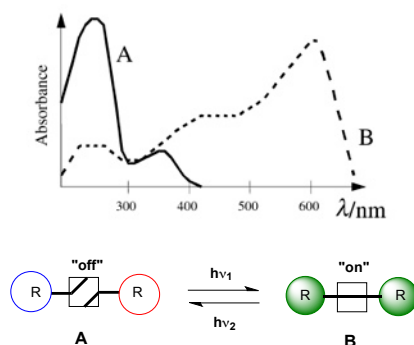


Figure 1: Représentation du spectre d'absorption UV-visible d'un composé photochrome sous ses formes A et B

Comme nous l'avons abordé préalablement dans ce manuscrit, un certain nombre de familles de composés photochromes ont été développées depuis la découverte du phénomène par Fritzsche en 1867, qui observa la décoloration d'une solution orangée de tétracène à la lumière du jour et sa recoloration dans l'obscurité.⁹ Cependant, nous allons encore une fois porter notre attention dans ce chapitre sur les dithiényléthènes (DTE), ces composés particulièrement attrayants en raison de leur photochromisme de type P, et ce, pour réaliser des associations de plusieurs unités identiques au sein d'un même composé.

Des associations de plusieurs unités photochromes aux structures différentes ont déjà été réalisées. L'objectif de ces assemblages est d'obtenir des systèmes présentant plusieurs réponses à des stimuli lumineux. L'association de Fulgides et de dithiényléthène développé par *Andréasson et coll.*,¹⁰⁻¹² que nous avons étudié précédemment dans ce manuscrit permet en effet d'obtenir un système commutable possédant un total de quatre états isolables.

De façon à obtenir plus facilement ce genre de systèmes pouvant présenter plusieurs état de commutation, un certain nombre d'unités DTE identiques ont été reliées par différents ponts organiques ou organométalliques.^{10,12-23} Ces derniers permettent, ou non, une communication électronique entre les différentes unités. Si nous portons notre attention sur les systèmes associant deux unités DTE

identiques, il est en théorie possible d'obtenir trois états de commutations successifs pour ceux-ci lors d'irradiations lumineuses (à l'état initial, lorsque les unités photochromes ne sont pas encore cyclisées, l'état est dit "ouvert-ouvert", puis une unité se ferme pour obtenir le composé "ouvert-fermé" et en fin de réaction la forme "fermé-fermé" peut être obtenue). Cependant, les résultats expérimentaux montrent que des irradiations avec de la lumière ultraviolette de l'état "ouvert-ouvert" de ces systèmes ne permet d'isoler qu'un seul état, généralement "ouvert-fermé" ou "fermé-fermé". Nous pouvons prendre l'exemple des quatre systèmes, représentés ci-dessous, Schéma 1. Deux ponts de nature organique reliant les unités photochromes de **1** et **2**, ne permettent pas d'obtenir le même nombre d'unités photochromes cyclisées après des irradiations lumineuses UV : deux unités sont cyclisées pour **1** et une seule pour **2**. De façon semblable, **3** et **4** lient les unités photochromes par des liaisons de type acétylure de platine ne possèdent pas le même nombre d'unités DTE cyclisées après irradiations UV : **3** étant obtenu dans l'état "ouvert-fermé" en fin de réaction, alors que **4** est lui dans l'état "fermé-fermé".^{18,24-26} Des explications relatives à la présence d'une faible densité électronique sur les atomes de carbone situés en positions α des cycles thiophènes (qui sont impliqués dans la cyclisation de l'unité DTE), ont été proposées par *Jacquemin et coll.*²⁷ Les auteurs ont en effet mis cela en évidence, à l'aide de calculs théoriques, des orbitales HOMO et LUMO de la forme "ouverte-fermée" du système **2**. Des études semblables réalisées par les mêmes auteurs sur le composé **1** (dont la fermeture des unités DTE est cette fois-ci complète), ont révélé que les unités photochromes étaient dans ce cas électriquement indépendantes. Le photochromisme d'une unité n'est pas influencé par l'autre lors d'irradiations lumineuses. Pour des systèmes encore plus proches structuellement, tels que **3** et **4**, et présentant pourtant un photochromisme différent après des irradiations avec de la lumière ultraviolette, les raisons pouvant expliquer ces différences sont certainement plus complexes.

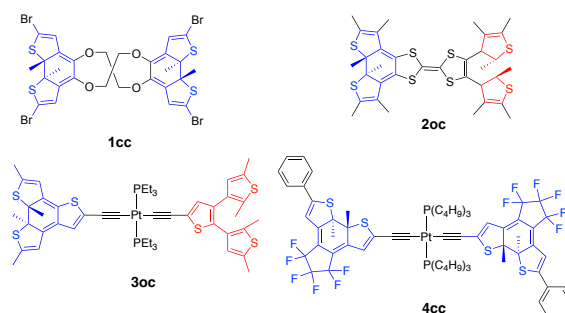


Schéma 1: Exemples d'associations d'unités DTE avec différents ponts. L'isomère obtenu après irradiations photochimiques dans l'UV est représenté.^{18,24-26}

L'absence de sélectivité pour ce genre de composés, conduit donc toujours seulement à deux états facilement isolables ("ouvert-ouvert" de départ et "ouvert-fermé" ou "fermé-fermé" en fin de réaction). Ceci empêche donc l'accès simple à des matériaux commutables dans un plus grand nombre

d'états. Certains groupes, tels *Irie et coll.* ont malgré tout pu isoler par une technique de chromatographie de type HPLC les trois états de commutation d'un système contenant deux unités DTE, l'état totalement fermé est obtenu via l'état ouvert-fermé.²⁸

Une façon d'obtenir et d'isoler plus de deux états dans des associations d'unités DTE pourrait être d'utiliser un complexe organométallique comme élément de contrôle. Ce concept de perturbation d'une unité de type DTE par un complexe métallique a en effet été largement employé pour des associations simples comme dans le cas des systèmes **3** et **4**, et ainsi que nous avons pu en avoir un aperçu dans le chapitre 1.⁴⁻⁸ De plus, l'environnement électronique de certains centres métalliques, peut être modifié, par voie redox. Ce second procédé de perturbation du centre métallique peut alors promouvoir le processus d'isomérisation d'unités photochromes qui lui sont reliées.²⁹⁻³¹ Cela peut se produire particulièrement avec les complexes de ruthénium riches en carbones, qui permettent une excellente délocalisation électronique le long du chemin de conjugaison de leurs ligands associés.³²⁻³⁹ Dans des associations de type [Ru]-DTE-[Ru] qui ont été réalisées, les cycles thiophènes des unités DTE ont été affectés lors du processus d'oxydation et permettent une cyclisation électrochimique à bas potentiel.⁴⁰⁻⁴²

Si nous portons notre attention sur l'exemple développé au laboratoire représenté Schéma 2,⁴⁰ celui-ci démontre en plus d'un comportement photochrome complet et réversible, une cyclisation électrochimique à un potentiel remarquablement bas (0.49 V contre 1-1.3V usuellement pour les systèmes organiques).^{30,43-50} Il se produit pour ces composés, lors de leur oxydation à 0.5 V, une délocalisation de chaque électron célibataire généré par le greffon organométallique, le long du système carboné conjugué. La densité électronique présente sur les carbones en position α des cycles thiophène de l'unité DTE autorise alors un couplage radicalaire, afin d'opérer une cyclisation.

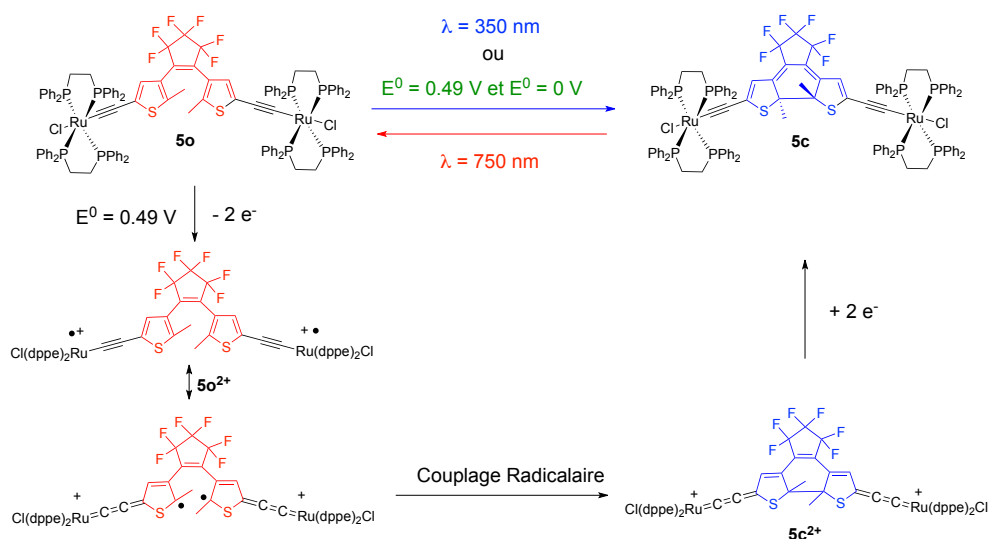


Schéma 2 : Exemple d'association de DTE et de complexes de ruthénium permettant une cyclisation électrochimique à plus bas potentiel.⁴⁰

Nous avons voulu préparer un système du même type que **5**, mais qui contiendrait deux unités DTE (Figure 2). Nous espérons pouvoir fermer à l'aide d'irradiations ultraviolettes les deux unités photochromes du composé, de manière à pouvoir isoler l'état "fermé-fermé" du système. Nous espérons également pouvoir tirer profit de la présence des trois centres de ruthénium, afin de générer un électron célibataire sur chacun d'eux, lors d'une oxydation à bas potentiel centrée sur ceux-ci ($E = 0.50$ V). Deux des trois radicaux ainsi créés pourraient venir se coupler au sein d'une des deux unités DTE ouvertes, ce qui conduirait sélectivement, après la réduction de cette espèce au troisième état "ouvert-fermé" du système. Nous envisageons également une fermeture supplémentaire de la dernière unité DTE ouverte de cet état, à l'aide d'irradiations ultraviolettes ou lors d'une oxydation à un potentiel plus élevé et centrée sur l'unité DTE organique (1-1.3 V).

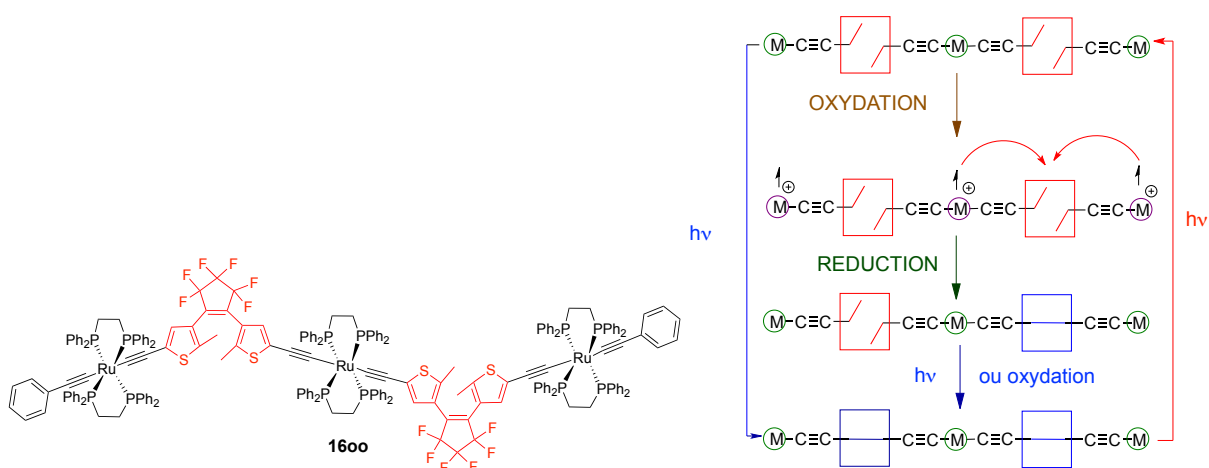


Figure 2 : Représentation du complexe comportant deux unités de type DTE qui sera préparé (gauche) et représentation des commutations envisagées pour le système (droite)

2. SYNTHÈSE DE COMPOSÉS PHOTOCHROMES

Nous allons, dans cette partie, présenter les différentes étapes de synthèse permettant la préparation du complexe **1600**, dont nous étudierons, dans un second temps, les propriétés photochromes et de réponse à un stimulus électrochimique.

2.1. SCHÉMA RÉTROSYNTHÉTIQUE

Les quatre espèces nécessaires à la formation du complexe trimétallique de ruthénium **1600** sont représentées Schéma 3, au travers d'un schéma rétrosynthétique. Celui-ci sera, en effet, préparé lors d'une réaction entre le composé **1300** possédant un centre de ruthénium et deux unités DTE, et le

complexe de type vinylidène **15**. Le complexe monométallique **1300** sera quant à lui synthétisé lors de la réaction entre le composé de ruthénium **12**, et l'unité photochrome organique **11**. Cette dernière, élaborée en plusieurs étapes, possède deux fonctions alcynes, dont il est possible de déprotéger de façon sélective, l'une d'entre elles, afin de rendre le composé réactif en présence de **12**. En effet, l'un des deux groupements protecteurs de ces fonctions alcynes sera rendu labile, dans des conditions qui ne cliveront pas le centre triisopropylsilyle du composé.

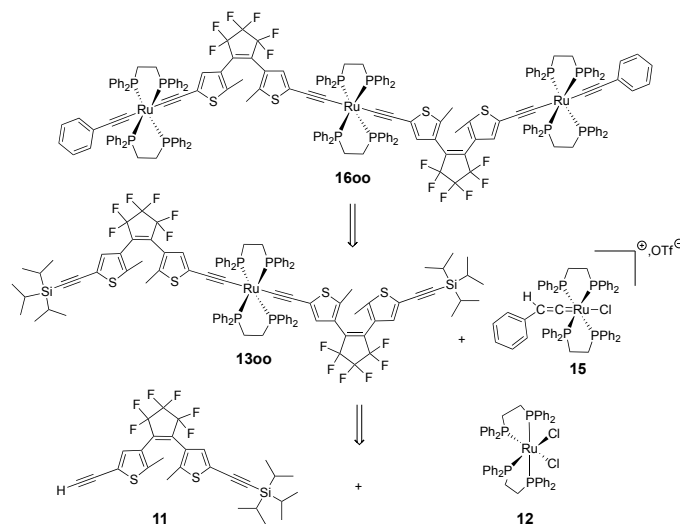


Schéma 3 : Schéma rétrosynthétique pour la formation du complexe trimétallique de ruthénium **1600**

2.2. SYNTHÈSE D'UNE UNITÉ DTE DISSYMMÉTRIQUE À FONCTIONS ALCYNES

L'unité photochrome organique **11** a été préparée en cinq étapes, tel que représenté Schéma 4.

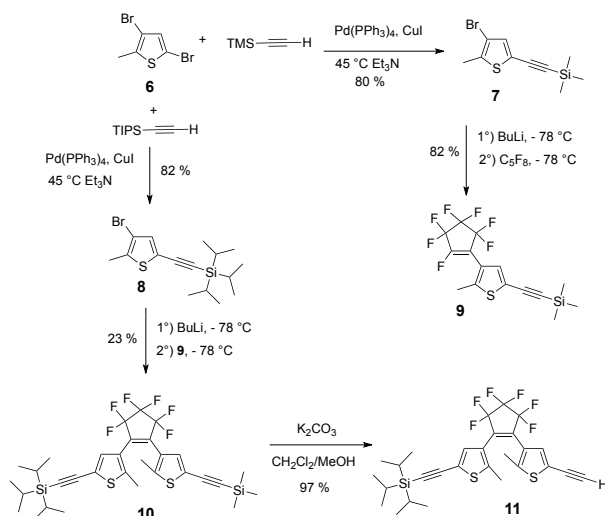


Schéma 4 : Voie de synthèse du composé **11** possédant une fonction alcyne libre

Pour conduire au composé **7**, possédant une fonction triméthylsilylacétylène (TMSA), un protocole décrit dans la littérature est utilisé pour coupler l'espèce **6** et le TMSA.⁵¹ Un second couplage, de type Sonogashira, avec le même 3,5-dibromo-2-méthyl-thiophène (**6**), et le triisopropylsilyl acétylène, permet, dans les mêmes conditions, de former l'espèce **8** avec un rendement de 82 %. Celle-ci possède une fonction alcyne protégée, dont la réactivité vis à vis d'une déprotection sera sensiblement différente de celle que possède le composé **7**.

Le composé **9**, formant la première partie de l'unité DTE, est ensuite élaboré en deux temps avec un rendement de 82 %. Une première lithiation à l'aide de *n*-Butyllithium à - 78 °C du dérivé bromé **7**, suivi d'une attaque nucléophile sur le perfluoropentène permet d'isoler le composé **9**.^{52,53} La formation de ce composé est observée avec la présence d'un doublet à $\delta = 2.45$ ppm sur le spectre RMN ¹H du composé, relatif au couplage entre les spins des protons du groupement méthyle et de celui de l'atome de fluor, situé en position 5 du cycle perfluoropentène du composé.

Une lithiation du composé **8**, dans les mêmes conditions que celles de **7**, suivie d'une attaque nucléophile, sur le deuxième carbone sp² du cycle perfluorocyclopentène du composé **9** permet de former l'unité DTE **10**, avec un rendement de 23 %. Cette nouvelle espèce dissymétrique possède, donc, deux fonctions alcynes protégées par des groupements silylés de natures différentes, pouvant être déprotégées de façon sélective.

Ainsi, une réaction entre **10** et du carbonate de potassium, dans un mélange de dichlorométhane et de méthanol, à température ambiante, est alors réalisée afin de former l'unité organique photochrome **11**, avec un rendement de 97 %. Celle-ci présente une fonction alcyne libre et une autre toujours protégée. La présence du proton de cette fonction déprotégée est confirmée par spectroscopie RMN ¹H, avec la disparition du signal à $\delta = 0.25$ ppm, correspondant aux trois groupements méthyles de la fonction triméthylsilyl et l'apparition d'un signal à $\delta = 3.35$ ppm, caractéristique du proton de l'alcyne libre.

2.3. SYNTHÈSE D'UN COMPLEXE **1300** DE TYPE DTE-[Ru]-DTE

Le complexe **1300** est formé à partir de l'unité organique DTE **11**, dont la synthèse est décrite, ci-dessus, et du composé de ruthénium **12** représenté Schéma 5.

Ce dernier est préparé en deux étapes. La première étape de synthèse du complexe *trans*-[RuCl₂(dppe)₂] est effectuée selon une procédure décrite dans la littérature.⁵⁴ Il s'agit donc de mettre en réaction du RuCl₃(H₂O)₃ avec deux équivalents de la diphosphine dppe dans un mélange eau/

éthanol à reflux pendant 45 minutes. L'orientation dans une configuration *trans* des phosphines du complexe est confirmée par la présence d'un singulet à $\delta = 45.1$ ppm visible sur le spectre RMN ^{31}P du composé, du fait de l'équivalence des groupements phosphines.

Le complexe *trans*-[RuCl₂(dppe)₂] ainsi formé est ensuite isomérisé sur une colonne de silice, afin d'obtenir le composé *cis*-[RuCl₂(dppe)₂] (**12**) de façon quantitative. L'orientation différente des centres phosphine est confirmée par une étude de spectroscopie RMN ^{31}P du composé. Celle-ci montre la présence de deux triplets à $\delta = 38.9$ ppm ($^3J_{\text{PP}} = 48$ Hz) et $\delta = 53.6$ ppm ($^3J_{\text{PP}} = 48$ Hz).

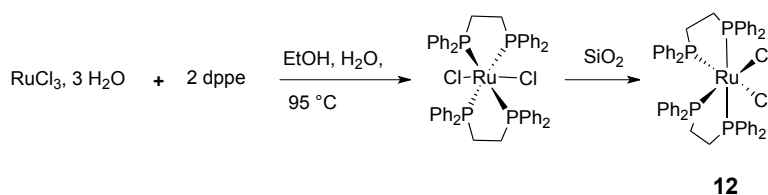


Schéma 5 : Voie de synthèse du complexe **12**

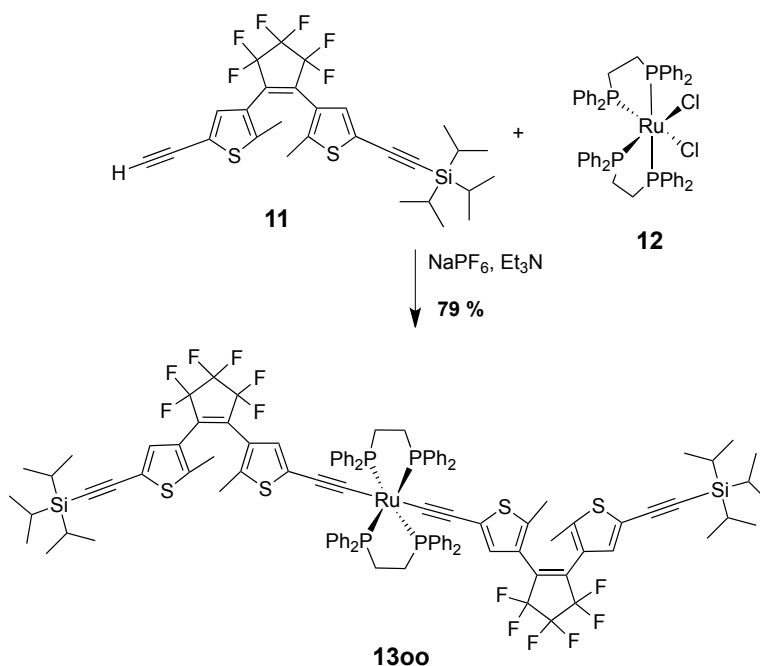


Schéma 6 : Voie de synthèse du complexe **1300**

Le composé **1300** est ensuite préparé lors de la mise en réaction de **11**, portant une fonction alcyne libre, en présence de triéthylamine et du sel non coordonnant NaPF₆, dans le dichlorométhane, avec un rendement de 79 %, selon une procédure couramment utilisée au laboratoire, (Schéma 6).⁵⁵ La formation de ce composé a été confirmée par spectroscopie RMN ^{31}P avec la présence d'un signal à $\delta = 53.1$ ppm, caractéristique de l'espèce bis(σ-arylacétyle) possédant une configuration *trans*.

Par ailleurs, le spectre RMN ^1H du composé présente deux signaux à $\delta = 7.44$ et 6.57 ppm, correspondants aux protons externes et internes des unités thiophènes des DTE. Deux autres signaux sont observés à $\delta = 1.67$ et 1.62 ppm, typiques des signaux des méthyles internes et externes des unités DTE. Pour des raisons stériques, tel qu'établi précédemment pour le composé **5o**, ces signaux sont attribués à un seul isomère de l'espèce, dont les cycles thiophènes des unités DTE sont orientés dans une configuration anti-parallèle.⁴⁰ Un dernier signal est enfin observé à $\delta = 1.15$ ppm, correspondant au signal des protons du groupe triisopropylsilyle. De même, l'étude du composé en spectroscopie infrarouge, a révélé la présence deux bandes de vibrations des triples liaisons situées à $\nu = 2146\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C-TIPS}}$) et $\nu = 2053\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C-Ru}}$).

2.4. SYNTHÈSE DU COMPLEXE **16oo** DE TYPE [Ru]-DTE-[Ru]-DTE-[Ru]

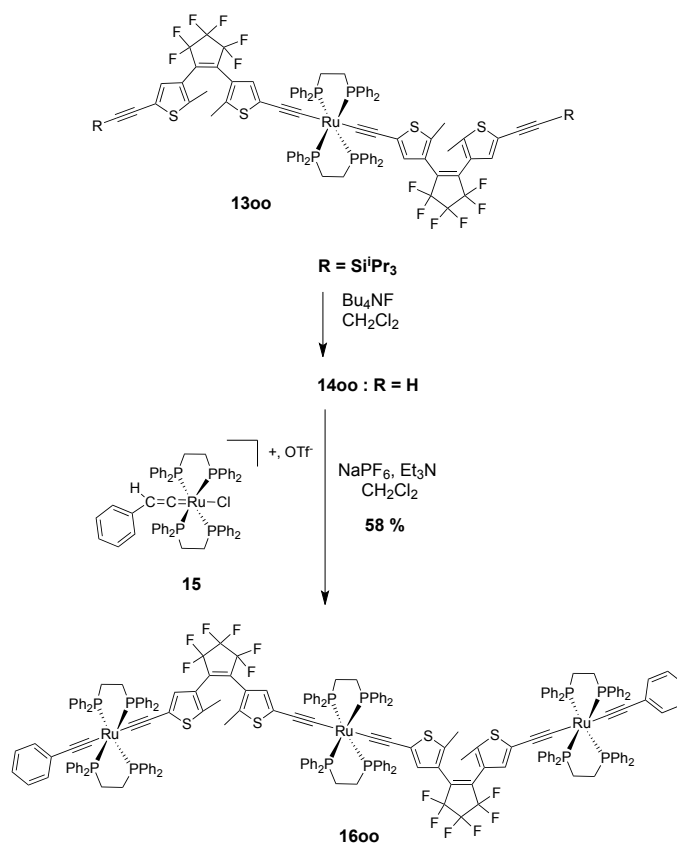


Schéma 7 : Voie de synthèse du complexe **16oo**

Le complexe **16oo** est préparé dans des conditions réactionnelles semblables à celles ayant été utilisées pour la préparation de **13oo** (Schéma 7). Ce dernier est, tout d'abord, traité par deux équivalents de fluorure de terabutylammonium, afin de déprotéger les fonctions alcynes, et ainsi permettre

de former in-situ le composé **1400**. Deux équivalents du complexe de type vinyldène **15** ont ensuite été additionnés dans le milieu réactionnel, en présence de NaPF_6 et de triéthylamine, pour former le complexe **1600** avec un rendement de 58 %. Les deux signaux observés sur le spectre RMN ^{31}P à $\delta = 53.8$ ppm (groupement dppe central) et $\delta = 53.3$ ppm (groupements dppe externes), avec un ratio d'intégration de 1:2, sont caractéristiques de l'espèce bis(σ -arylacétylure) formée, et révèlent la symétrie centrale du composé, qui possède deux bras identiques.

Par ailleurs, le spectre RMN ^1H présente deux signaux à $\delta = 6.84$ et 6.72 ppm, correspondants aux protons externes et internes des cycles thiophènes des unités DTE. Un autre signal intense est observé à $\delta = 2.00$ ppm, caractéristique des signaux des quatre groupements méthyles des centres DTE. De même que pour les composés **50** et **1300**, ce signal est attribué à un seul isomère, dont les cycles thiophènes des unités DTE possèdent une configuration anti-parallèle.⁴⁰ Enfin, le spectre IR du composé **1600** a révélé une seule bande de vibration des liaisons de type acétylure à $\nu = 2053$ cm^{-1} .

3. ÉTUDE DU COMPORTEMENT PHOTOCHROME ET DE RÉPONSE À UN STIMULUS ÉLECTROCHIMIQUE DES COMPOSÉS PRÉPARÉS

Une fois ces composés préparés et parfaitement caractérisés par spectroscopies RMN (^{31}P , ^1H , ^{13}C), spectroscopie IR, spectrométrie de masse et analyse élémentaire, des études de réponses à des stimuli lumineux et électrochimiques ont été réalisées, afin de connaître leurs propriétés de commutations.

3.1. ETUDE DU COMPORTEMENT PHOTOCHROME DU COMPLEXE 1300

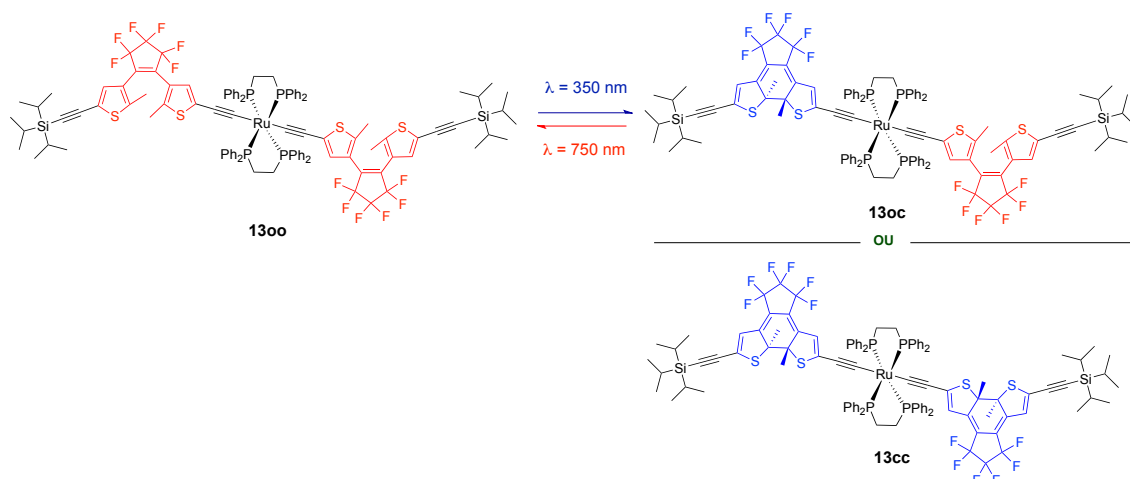


Schéma 8 : Représentation des molécules pouvant se former lors d'une réaction de photoisomérisation de **1300**

Afin d'évaluer la gamme des irradiations lumineuses, qui engendreront pour **1300** une cyclisation des unités DTE, le spectre d'absorption UV-visible du complexe a été réalisé en solution dans le toluène.

Le spectre d'absorption UV-visible de **1300**, représenté Figure 3, montre lors d'une étude en solution dans le toluène, une première bande d'absorption en dessous de 300 nm (transitions impliquant les ligands dppe). Une seconde bande intense est également observée, avec un fort coefficient d'extinction molaire dont le maximum d'absorption est situé à $\lambda_{\text{max}} = 350$ nm. Cette bande d'absorption correspond à une transition énergétique, de type MLCT, dont les orbitales moléculaires impliquées sont localisées sur le centre métallique ($d\pi$) et les unités DTE (π).⁴⁰ Cette transition énergétique possède également un fort caractère intra-ligand, de type $\pi \rightarrow \pi^*$, impliquant les orbitales moléculaires des unités DTE.⁴⁰

3.1.1. Étude par spectroscopie d'absorption UV-visible

La réaction de photoisomérisation du composé **1300** a tout d'abord été étudiée par spectroscopie d'absorption UV-visible lors d'irradiations à $\lambda = 350$ nm.

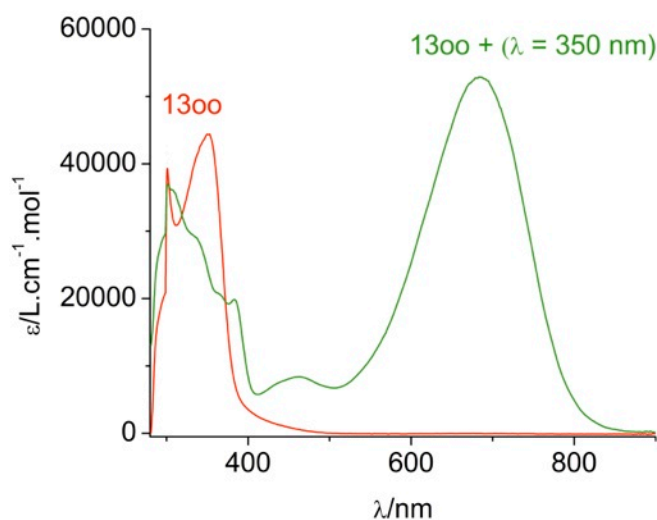


Figure 3 : Spectres d'absorptions UV-visible dans le toluène, $[c] \approx 5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ du composé **1300** (courbe rouge) et de l'espèce obtenue après irradiation à $\lambda = 350$ nm de **1300** durant 4h (courbe verte)

Comme attendu, des irradiations de la cellule UV dans cette région conduisent à une cyclisation d'unité(s) DTE. L'intensité de la bande d'absorption située à 350 nm décroît et la longueur d'onde maximum d'absorption se déplace à $\lambda_{\text{max}} = 307$ nm. De façon concomitante, une large bande d'absorption apparaît à $\lambda_{\text{max}} = 679$ nm, lors de l'irradiation. Cette absorption de plus basse énergie doit

correspondre majoritairement à une transition énergétique de type $\pi \rightarrow \pi^*$, dont les orbitales moléculaires sont situées sur l'unité(s) DTE fermée(s), et subissent, par ailleurs, l'influence du centre métallique, de la même manière que pour **5c**.⁴⁰

Enfin, cette solution, contenant une ou des espèces dont une ou deux unité(s) DTE ont été cyclisée(s), peut être décolorée sous irradiations avec de la lumière visible ($\lambda = 750$ nm). En effet, l'énergie ainsi apportée au système est comparable à celle de la transition énergétique de type $\pi \rightarrow \pi^*$, impliquant les orbitales moléculaires de(s) l'unité(s) DTE fermée(s) du ou des composé(s) formé(s). Ce processus induit un mécanisme de réouverture et le spectre initial de **1300** est alors complètement régénéré.

	IR (énergies en cm^{-1})	UV-visible λ_{max} en nm (ϵ en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
1300	$\nu(\text{C}\equiv\text{C-TIPS}) = 2146$ $\nu(\text{C}\equiv\text{C-Ru}) = 2053$	350 (44415)
1300 + irradiations ($\lambda = 350$ nm) durant 4 heures	N.D.	300 (37483), 307 (36120), 330 (29570), 360 (21015), 382 (19850), 679 (52845)

Tableau 1 : Données IR dans des pastilles de KBr et UV-visibles en solution dans le toluène, $[c] \approx 5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ relevées lors d'études de photoisomérisations de 1300

Cette étude de photoisomérisation du complexe **1300** réalisée en solution dans le toluène, et suivie par absorption UV-visible a ainsi pu nous montrer que, sous irradiation UV, la fermeture d'unité(s) DTE du système s'opérait. Cependant, celle-ci ne nous permet pas de connaître la nature des produits formés, ni la nature de l'état photo-stationnaire obtenu.

3.1.2. Étude par spectroscopie RMN ^1H et ^{31}P

Nous avons ensuite choisi de suivre la photoisomérisation de ce complexe par spectroscopies RMN ^{31}P et ^1H en solution dans le C_6D_6 (Tableau 2).

En effet, les ligands dppe du complexe sont de bonnes sondes permettant d'évaluer les perturbations subies par le centre de ruthénium durant ce processus. De même, nous suivrons les modifications que subissent les protons des cycles thiophènes, ainsi que ceux des groupements méthyles des unités DTE par spectroscopie RMN ^1H .

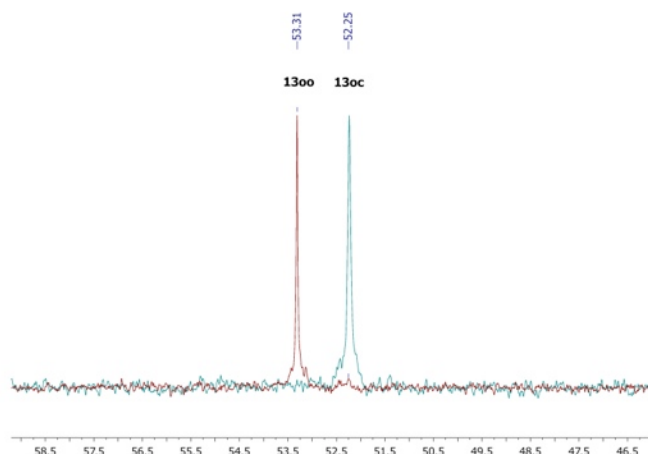


Figure 4 : Superposition des spectres RMN ^{31}P réalisés dans le C_6D_6 lors de l'isomérisation de **13oo** en **13oc**

L'irradiation durant quatre heures avec de la lumière UV de **13oo**, suivie par spectroscopie RMN ^{31}P et menée dans le C_6D_6 a clairement indiqué la disparition totale de cette espèce et la formation d'une seule nouvelle espèce (Figure 4). En effet, au terme de la réaction, un seul signal est observé à $\delta = 52.2$ ppm, dont le déplacement chimique est bien différent de celui de départ ($\delta = 53.3$ ppm). Cette information ne nous permet pas, cependant, de conclure quant à la nature de l'espèce formée. Nous ne pouvons donc pas déterminer avec cette technique, si l'espèce formée est **13oc** avec une seule unité DTE cyclisée ou bien **13cc** avec ses deux unités fermées.

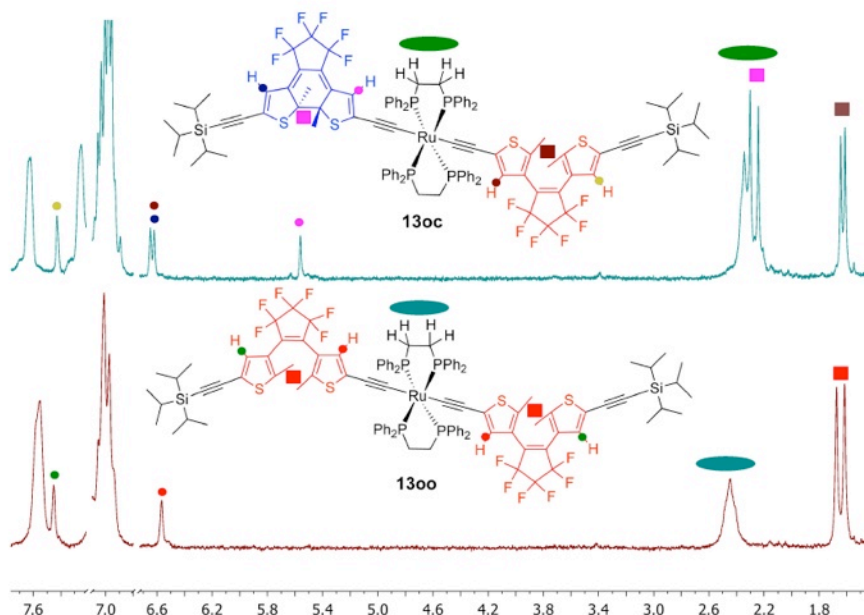


Figure 5 : Spectres RMN ^1H (sélections) réalisés dans le C_6D_6 lors de l'étude de photoisomérisation de **13oo** en **13oc**

Ainsi, avons-nous utilisé la spectroscopie RMN ^1H dans les mêmes conditions pour répondre à cette question (Figure 5). Celle-ci a clairement démontré, que l'espèce qui se forme, lors de l'irradiation avec de la lumière UV d'une solution contenant **13oo**, était **13oc**.

Nous avons, en effet, observé l'apparition de nouveaux signaux, que nous avons pu attribuer (i) aux protons situés sur les cycles thiophènes des unités DTE ouvertes et fermées et (ii) aux groupements méthyles de ces systèmes fermés. Ainsi, pour l'unité cyclisée, deux nouveaux signaux sont apparus à champ plus fort que pour l'unité ouverte à $\delta = 6.65$ (ou 6.62 ppm) et à $\delta = 5.55$ ppm pour les protons situés sur les cycles thiophènes, ainsi que deux autres à $\delta = 2.29$ et à $\delta = 2.23$ ppm, à champs plus faibles que pour l'unité ouverte, correspondant aux protons des groupements méthyles.

Quant au fragment DTE resté ouvert, les signaux des protons localisés sur les cycles thiophènes se sont légèrement déplacés de $\delta = 7.44$ ppm à $\delta = 7.42$ ppm, ainsi que de $\delta = 6.57$ ppm à $\delta = 6.62$ (ou 6.65 ppm). De même, les signaux des protons des groupements méthyles se déplacent très légèrement de $\delta = 1.67$ et 1.62 ppm à $\delta = 1.63$ et 1.60 ppm

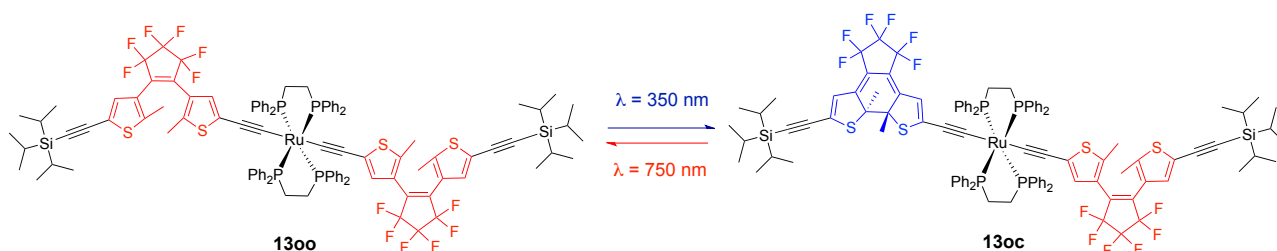


Schéma 9 : Produits formés lors de la réaction de photosiomérisation de 1300

	RMN ^{31}P : δ (ppm)	RMN ^1H : δ (ppm)	
	(dppe)	CH (DTE)	CH_3
1300	53.3	7.44 (côté DTE-TIPS), 6.57 (côté DTE-Ru)	1.67, 1.62
130c	52.2	7.42 (côté TIPS DTE ouvert), 6.65 (côté Ru DTE ouvert) ou côté TIPS DTE fermé), 6.62 (côté Ru DTE ouvert ou côté TIPS DTE fermé), 5.55 (côté Ru DTE fermé)	2.29 (DTE ouvert), 2.23 (DTE fermé), 1.63 (DTE ouvert), 1.60 (DTE fermé)

Tableau 2 : Données RMN ^1H et ^{31}P relevées dans le C_6D_6 pour les composés 1300 et 130c lors d'études de photoisomérisations

Ces données recueillies par spectroscopies RMN ^1H et ^{31}P en solution dans le C_6D_6 , attestent donc de la formation du seul et unique composé **130c**, lors de l'irradiation de solutions contenant **1300** avec de la lumière UV (Schéma 9).

3.2. ETUDE DE L'OXYDATION ÉLECTROCHIMIQUE DU COMPLEXE **1300** DE TYPE DTE-[Ru]-DTE

Nous avons ensuite étudié la réponse électrochimique de **1300** de façon à savoir si celui-ci possédait une réponse comparable au composé bimétallique analogue déjà étudié.⁴⁰ Cette étude a été suivie par Voltampérométrie Cyclique (CV, Tableau 3) dans une solution de dichlorométhane contenant du fluorure de tétrabutylammonium (0.2 M).

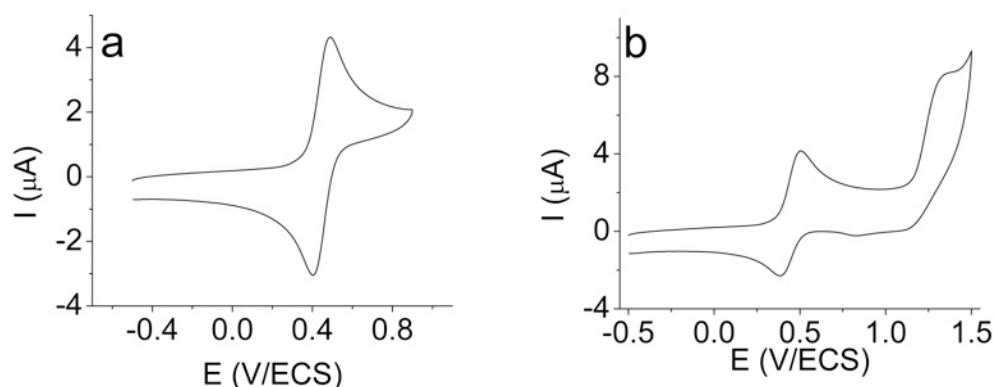


Figure 6 : Voltampérogrammes de **1300** dans une solution de Bu_4NPF_6 (0.2 M dans le CH_2Cl_2) réalisés sur une électrode de platine a) balayage de potentiels entre -0.5 et 0.90 V, $v = 0.1 \text{ V.s}^{-1}$ et b) balayage de potentiels entre -0.5 et 1.45 V, $v = 0.1 \text{ V.s}^{-1}$

Ainsi a-t-il été observé (Figure 6), que ce composé possédait le comportement typique d'un complexe de type acétylure de ruthénium monométallique.⁵⁵ En effet, il se produit une oxydation à un électron réversible à $E_{1/2} = 0.44$ V vs ECS (électrode au calomel saturé), ainsi qu'une autre irréversible à plus haut potentiel ($E_{pa} = 1.27$ V vs ECS) évocatrice, quant à elle, de l'oxydation bien connue des systèmes DTE organiques.^{30,43-50} À la différence du composé bimétallique **50** déjà étudié (Schéma 2),⁴⁰ nous n'observons pas, après la première oxydation du système, lors du balayage retour, l'apparition de deux nouvelles vagues redox séparées à plus bas potentiel. Ces observations sont donc bien révélatrices de l'absence de cyclisation électrochimique des unités DTE de **1300**. Pour que ce phénomène se produise, deux centres métalliques de type acétylure de ruthénium sont en effet nécessaires, de façon à générer deux électrons célibataires, qui pourront venir réaliser un couplage entre les deux carbones situés en position α des cycles thiophènes de l'unité DTE ouverte (vide supra).

	$E_{1/2}^{0/+ \text{ a}}$	$E_{p,a}^{+/2+}$
1300	0.44	1.27

Tableau 3 : Valeurs des potentiels d'oxydation (V vs ECS) pour le composé 1300
 en solution dans dans une solution de Bu_4NPF_6 (0.2 M dans le CH_2Cl_2), $v = 0.1 \text{ V.s}^{-1}$. $^a\Delta E_p = 60 - 70 \text{ mV}$,
 $i_{p,a}/i_{p,c} \approx 1$

3.3. ETUDE DU COMPORTEMENT PHOTOCHROME DU COMPLEXE 1600

De même que pour le composé **1300**, le comportement photochrome du composé **1600** a été étudié.

3.3.1. Étude par spectroscopie d'absorption UV-visible

Le spectre d'absorption UV-visible de **1600** a donc été réalisé, dans les mêmes conditions que pour **1300**, de façon à évaluer la gamme des irradiations lumineuses, qui engendreront une cyclisation des unités DTE du système (Figure 7).

Celui-ci présente, de façon analogue à **1300**, une forte bande d'absorption en dessous de 300 nm, ainsi qu'une intense bande d'absorption avec un fort coefficient d'extinction molaire située à $\lambda_{\text{max}} = 352 \text{ nm}$. Cette dernière correspond aussi vraisemblablement à une transition assimilée à une excitation multi-configurationnelle, de type MLCT avec un fort caractère intra-ligand de type $\pi \rightarrow \pi^*$ impliquant les orbitales de l'unité DTE. Le comportement photochrome de **1600** (Schéma 10) a alors été étudié lors d'irradiations UV ($\lambda = 350 \text{ nm}$) de manière à évaluer les capacités de cyclisation de ses unités DTE.

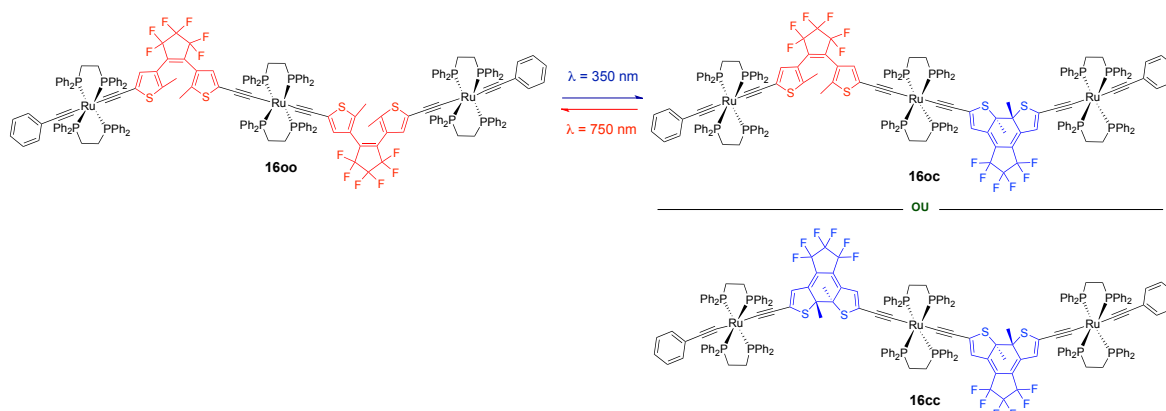


Schéma 10 : Représentation des molécules pouvant se former lors d'une réaction de photoisomérisation de 1600

Ainsi, des irradiations de la cellule dans cette région conduisent de façon attendue à une cyclisation d'unité(s) DTE. De façon relativement comparable à **1300**, l'intensité de la bande d'absorption située à 350 nm décroît et la longueur d'onde maximum d'absorption se déplace à $\lambda_{\text{max}} = 319$ nm. Dans le même temps, une large bande d'absorption avec un épaulement à $\lambda = 672$ nm apparaît à $\lambda_{\text{max}} = 717$ nm. Celle-ci se déplace ensuite progressivement vers $\lambda_{\text{max}} = 736$ nm, toujours avec le même épaulement. Contrairement à **1300**, ce déplacement de longueur d'onde maximale d'absorption de **1600** peut suggérer la fermeture successive de ses deux unités DTE, de manière à former **16cc** à l'état photo-stationnaire. Au travers de l'étude de photoisomérisation du composé bimétallique analogue **5c**, la forme spécifique de ces larges bandes a été attribuée de façon majoritaire aux absorptions de(s) l'unité(s) DTE fermée ($\pi \rightarrow \pi^*$) subissant la perturbation des centres métalliques, ainsi qu'à la présence de différents rotamères du composé.⁴⁰ Enfin la solution contenant **160c** et/ou **16cc** peut, de même que pour **130c**, être décolorée lors d'irradiations avec de la lumière visible ($\lambda = 750$ nm). Ceci permet de retrouver quantitativement le spectre initial du composé.

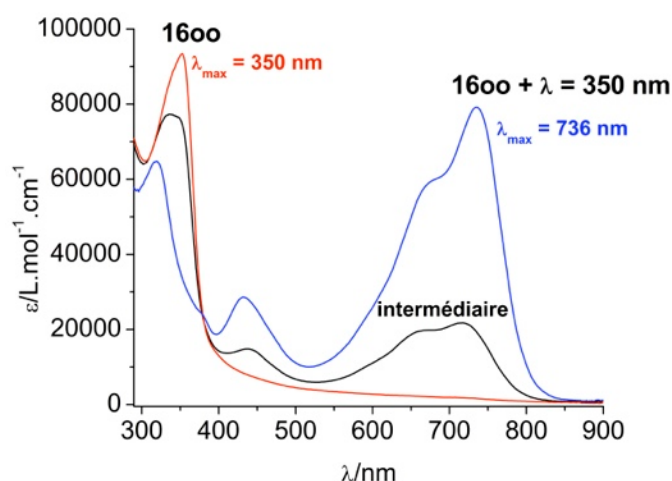


Figure 7 : Spectres d'absorptions UV-visible dans le toluène, $[c] \approx 5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de **1600** (courbe rouge), de l'espèce obtenue après irradiation à $\lambda = 350$ nm de **1600** durant 40 minutes (courbe bleue), ainsi que d'un mélange intermédiaire obtenu après 15 minutes d'irradiations (courbe noire)

	IR (énergies en cm^{-1})	UV-visible λ_{max} en nm (ϵ en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
1600	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2050$	352 (93490)
1600 + irradiations ($\lambda = 350$ nm) durant 40 minutes	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2011$	319 (64860), 372 (25490), 432 (28580), 672 (58833), 736 (79178)

Tableau 4 : Données IR dans des pastilles de KBr et UV-visibles en solution dans le toluène, $[c] \approx 5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ relevées lors d'études de photoisomérisations de **1600**

Une nouvelle fois cette technique d'absorption UV-visible, employée afin d'effectuer la première étude de photoisomérisation de **1600** en solution dans le toluène a permis de montrer que sous irradiations UV, une fermeture d'unité(s) DTE se produisait. À nouveau, nous ne pouvons pas conclure parfaitement quant à la nature du produit formé, ni même sur le taux de conversion de **1600** contenues en solution à l'état photo-stationnaire.

3.3.2. Étude par spectroscopies RMN ^1H et ^{31}P

Comme cela a été démontré pour **1300**, la spectroscopie RMN ^{31}P et ^1H est très efficace pour conclure sur la nature de l'état photostationnaire. Ces techniques seront donc employées pour caractériser l'espèce(s) formée(s) lors de la photoisomérisation de **1600** (Tableau 5).

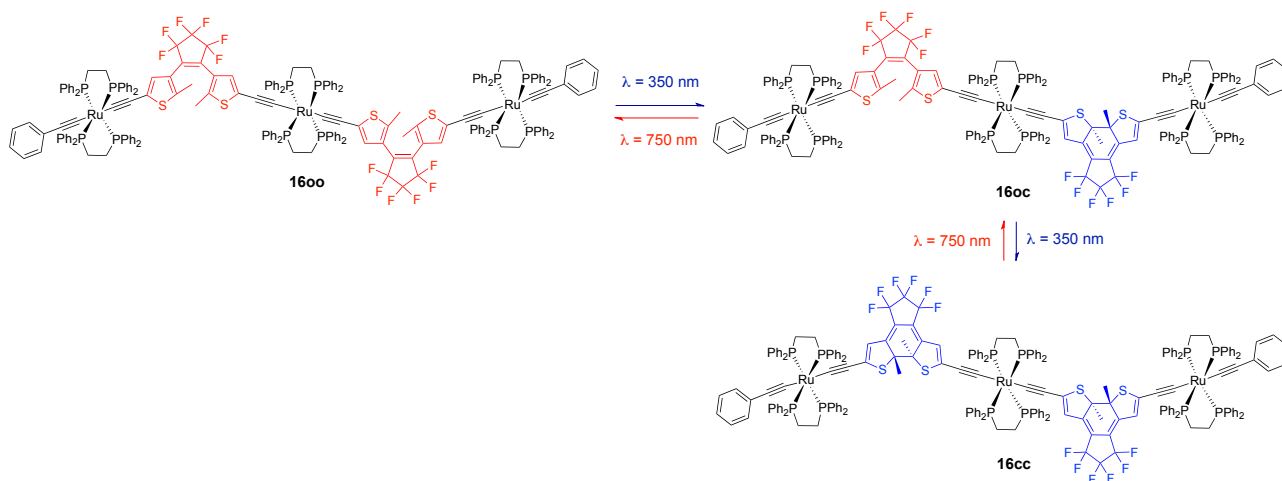


Schéma 11 : Produits se formant successivement lors de la réaction de photoisomérisations de **1600**

L'étude de la photoisomérisation de **1600** suivie par spectroscopie RMN ^{31}P , et réalisée dans le C_6D_6 , lors d'irradiations avec de la lumière UV, a révélé la transformation totale de cette espèce pour former **16cc**, dans l'état photo-stationnaire. Celle-ci possède ses deux unités DTE cyclisées (Figure 8). En effet, les deux signaux initiaux situés à $\delta = 53.3$ (groupements dppe centraux) et 53.8 (groupements dppe périphériques) ppm subissent à la fin de la réaction un déplacement à $\delta = 52.0$ et 53.0 ppm avec le même rapport d'intensité de 1:2. Lors de l'expérience, un pic transitoire de faible intensité a été observé à 52.6 ppm, alors que les deux signaux de chacun des centres dppe périphériques (ouverts et fermés), montraient des intensités plus importantes qu'attendues, relativement aux signaux des unités dppe centrales de **1600** et **16cc**. Ainsi, ces observations montrent la formation transitoire d'une troisième espèce non symétrique lors de ce processus de cyclisation. Cela illustre

le fait que **1600** est complètement converti en **16cc**, au travers de la formation de l'espèce **16oc**, qui possède une unité DTE cyclisée et une autre qui ne l'est pas encore. (Schéma 11).

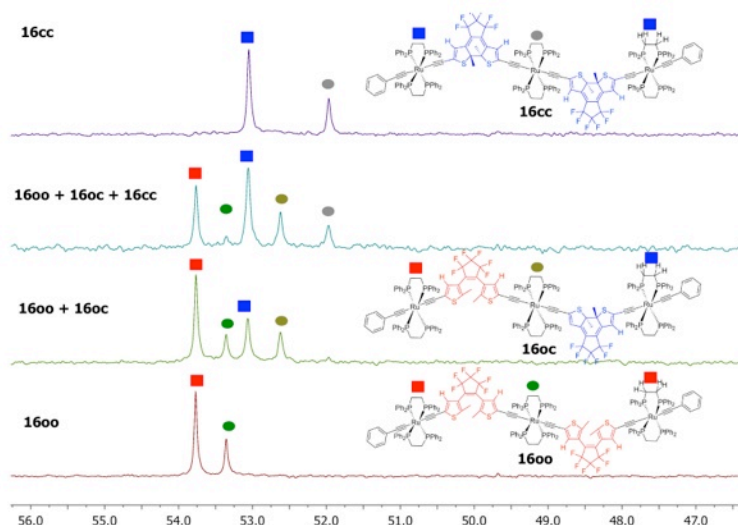


Figure 8 : Spectres RMN ^{31}P (sélections) réalisés dans le C_6D_6 lors de de l'étude de photoisomérisation de **1600**

Cette même photoisomérisation de **1600** réalisée dans le C_6D_6 lors d'irradiations avec de la lumière UV a donc également été suivie par spectroscopie RMN ^1H (Figure 9). Celle-ci a révélé un déplacement vers des champs plus forts, des signaux des protons situés sur les cycles thiophènes de $\delta = 6.84$ et 6.72 ppm (**1600**), vers 5.87 et 5.64 ppm (**16cc**). De même, un déplacement vers les champs plus faibles a été observé pour les protons des groupements méthyles de $\delta = 2.00$ ppm, vers 2.60 et 2.61 ppm. La forme intermédiaire **16oc** a aussi été clairement observée, avec les déplacements chimiques des protons situés sur les cycles thiophènes relevés à $\delta = 6.88$ et 6.70 ppm, pour l'unité DTE ouverte et à $\delta = 5.82$ et 5.65 ppm pour l'unité fermée.

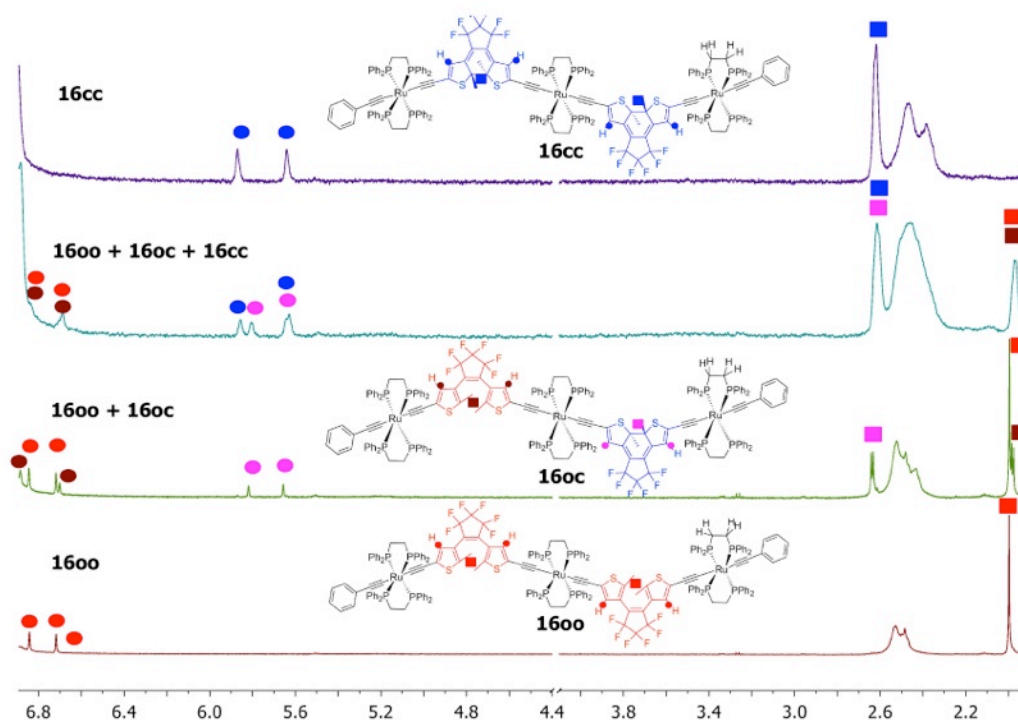


Figure 9 : Sélections de zones de spectres RMN ^1H réalisés lors de l'étude de photoisomérisation de 600 vers 6cc dans le C_6D_6

	RMN ^{31}P : δ (ppm)	RMN ^1H : δ (ppm)	
	(dppe)	CH (DTE)	CH_3
1600	53.8 (extérieures) 53.3 (centrales)	6.85, 6.72	2.00
160c	53.8 (extérieures DTE _{ouvert}) 53.0 (extérieures DTE _{fermé}) 52.6 (centrales)	6.88, 6.70 (DTE fermé) 5.82, 5.65 (DTE ouvert)	2.64, 2.63 (DTE fermé) 1.98, 1.99 (DTE ouvert)
16cc	53.0 (extérieures) 52.0 (centrales)	5.86, 5.63	2.61, 2.60

Tableau 5 : Données RMN ^1H et ^{31}P dans le C_6D_6 relevées pour les composés 1600, 160c et 16cc lors d'études de photoisomérisations

Par ailleurs, nous avons observé que la bande de vibration des liaisons de type acétylure de ruthénium, située à $\nu = 2050\text{ cm}^{-1}$ de l'espèce **1600** présentait, lors de cette réaction de photoisomérisation avec de la lumière UV, un déplacement vers les plus faibles nombres d'ondes ($\nu = 2011\text{ cm}^{-1}$). Ce déplacement témoigne de la formation d'un système conjugué plus étendu pour l'espèce **16cc**.

3.4. ÉTUDE DE LA CYCLISATION ÉLECTROCHIMIQUE DU COMPLEXE **1600** DE TYPE [Ru]-DTE-[Ru]-DTE-[Ru]

Nous avons ensuite étudié la réponse de **1600** à un stimulus de type électrochimique de façon à savoir si l'oxydation des centres organométalliques de ruthénium du système allait permettre une électrocyclisation d'une ou de deux unité(s) DTE (Schéma 12).

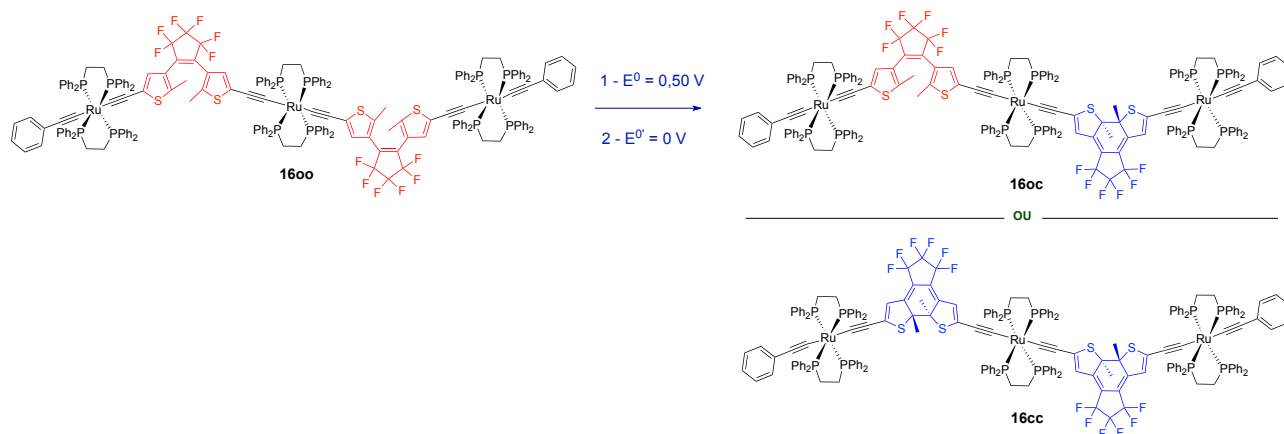


Schéma 12 : Représentation de la cyclisation électrochimique possible de **1600** lors d'une oxydation suivie d'une réduction

3.4.1. Étude par voltampérométrie cyclique

Nous avons entrepris cette étude de la réponse à un stimulus électrochimique du complexe **1600** au travers de différentes voltampérométries cycliques, réalisées dans différentes gammes de potentiels (Tableau 6).

Nous avons ainsi observé que le complexe **1600** montre un comportement semblable à **50**.⁴⁰ En effet, tel qu'illustré sur la Figure 10a, lors de balayages réalisés à faibles et moyennes vitesses ($0.1 - 2 \text{ V.s}^{-1}$), le voltampérogramme de **1600** présente une vague large et partiellement réversible localisée approximativement à $E_{p,a} = 0.5 \text{ V}$ vs ECS. Celle-ci est typique de l'oxydation des systèmes de type acétylures de ruthénium. Sa forme suggère qu'elle est composée de trois processus d'oxydations à un électron, proches, pour les trois fragments métalliques électroniquement indépendants. Consécutivement, deux nouveaux systèmes redox séparés, apparaissent à des potentiels moins positifs sur la vague de retour, ainsi que sur le balayage suivant à $E_{1/2}^{0/+} = 0.085 \text{ V}$ et $E_{1/2}^{+/2+} = 0.20 \text{ V}$ vs ECS. Ils sont similaires à ceux observés pour **50**, représenté en noir sur la Figure 10b. Ce dernier composé présente, quant à lui, deux centres ruthénium conjugués au travers d'un pont organique fermé. Après une pré-électrolyse de 120 secondes réalisée à $E = 0.72 \text{ V}$ sur la solution contenant **1600**, l'intensité de ces deux derniers signaux augmente, alors que la large vague d'oxydation initiale se

transforme en une autre plus fine à $E_{1/2} = 0.43$ V. Ce dernier potentiel est attribué à l'oxydation d'un centre métallique non conjugué avec les deux autres du système (Figure 10c).

Ainsi, ces premières observations suggèrent qu'une seule fermeture de cycle est induite électrochimiquement pour conduire à **160c**, à l'échelle de vitesse de balayage de cette voltampérométrie cyclique.

Pour des balayages à des vitesses supérieures à 2 V.s^{-1} , ces deux systèmes redox bien séparés qui apparaissent précédemment à plus bas potentiels, ne sont plus observés. La vague d'oxydation large du système devient alors complètement réversible (Figure 10d). À cette vitesse, le procédé de fermeture électrochimique de l'unité DTE n'a pas le temps de se produire.

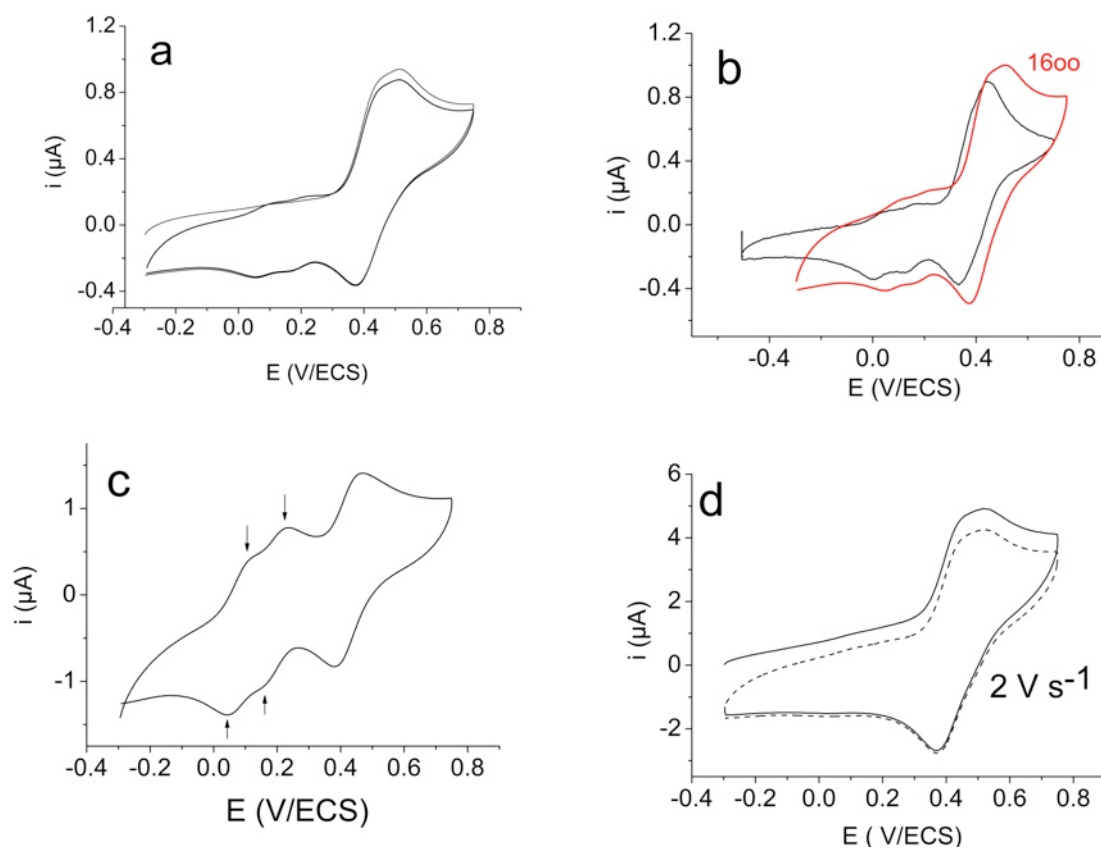


Figure 10 : Voltampérogrammes dans une solution de Bu_4NPF_6 (0.2 M dans le CH_2Cl_2), réalisés sur une électrode de platine a) de **1600**, balayage de potentiels entre -0.4 et 0.75 V ($v = 0.2 \text{ V.s}^{-1}$), b) de **1600** (rouge) et de son analogue bimétallique **50** ($v = 0.2 \text{ V.s}^{-1}$), c) de **1600** après une pré-électrolyse de 120 s à 0.72 V ($v = 0.5 \text{ V.s}^{-1}$), d) 2 scans consécutifs de **1600** à 2 V.s^{-1}

Lorsque l'on étend l'échelle des potentiels, on s'aperçoit qu'un second signal large apparaît à $E_{p,a} = 1.26 \text{ V vs ECS}$ (Figure 11a). Cette valeur est proche du potentiel d'oxydation usuel des groupes DTE organiques déjà reportés.^{30,43-50} Lors de balayages retours et des suivants, de nouveaux

systèmes redox sont observés à plus bas potentiels. Ces signaux sont cependant, dans ce cas, plus complexes à analyser que précédemment (Figure 10b).

En fin de compte, une pré-électrolyse à $E = 1.30$ V durant 120 secondes révèle l'apparition de quatre systèmes redox distincts à $E_{1/2}^{0/+} = 0.085$ V, $E_{1/2}^{+/2+} = 0.20$ V, $E_{1/2}^{2+/3+} = 0.30$ V, $E_{1/2}^{3+/4+} = 0.51$ V, ainsi que la disparition de la vague initiale. Ceux-ci sont identiques aux potentiels relevés pour l'espèce **16cc**, obtenue après irradiation à $\lambda = 350$ nm d'une cellule contenant **1600** (Figure 11b). Le voltampérogramme de **16cc** présente en effet, quatre vagues d'oxydations. Les trois premières sont caractéristiques de l'oxydation des trois centres de type acétylures de ruthénium conjugués du système, alors que la dernière est évocatrice de systèmes très délocalisés (Figure 11c).^{30,43-50}

Ainsi, toutes ces caractéristiques électrochimiques du complexe **1600** indiquent la fermeture d'une seule unité DTE à environ $E = 0.50$ V, alors que la seconde fermeture est obtenue après une oxydation supplémentaire à $E = 1.26$ V.

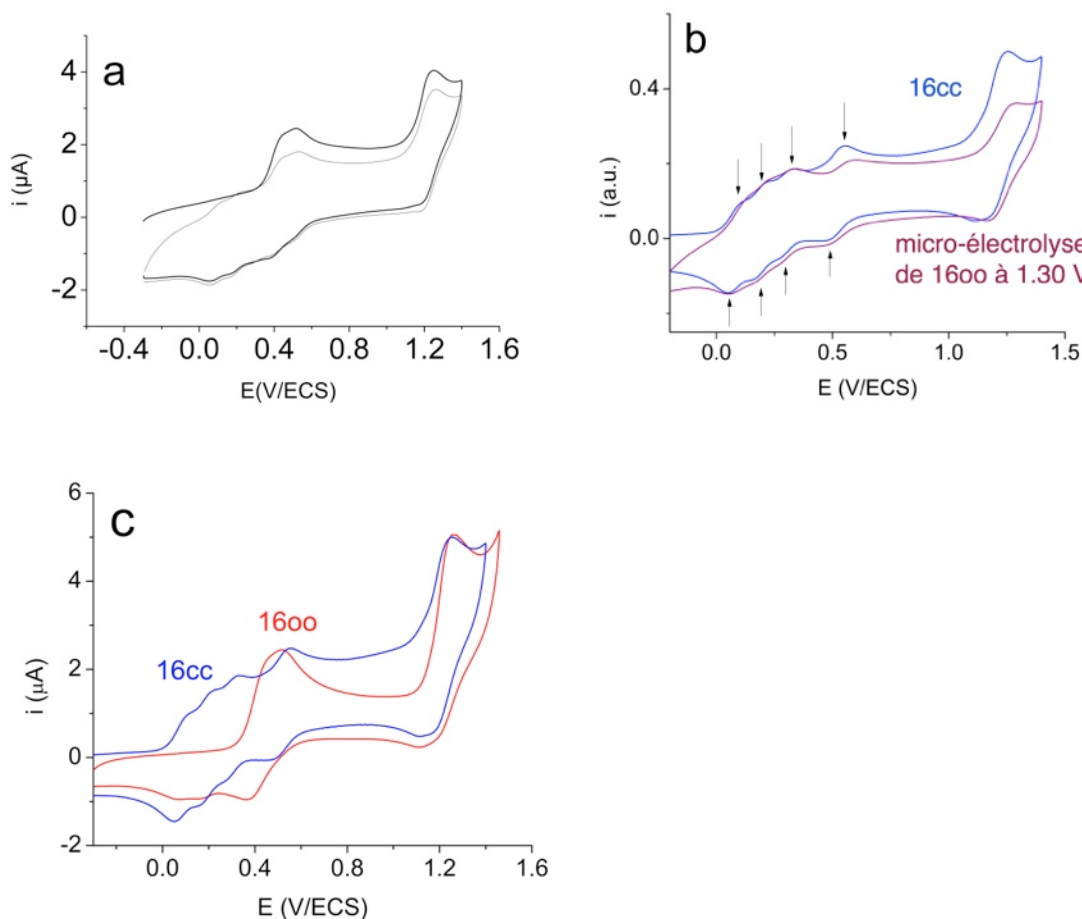


Figure 11 : Voltampérogrammes dans une solution de Bu_4NPF_6 (0.2 M dans le CH_2Cl_2), réalisés sur une électrode de platine a) de **1600**, balayage de potentiels entre -0.4 et 1.4 V ($v = 0.5 \text{ V.s}^{-1}$), b) de **1600** après une pré-électrolyse de 120 s à 1.3 V (violet) et de **16cc** obtenu après irradiations à $\lambda = 350$ nm (bleu), c) **1600** (rouge) et de **6cc** (obtenu après irradiations à $\lambda = 350$ nm) (bleu) ($v = 0.1 \text{ V.s}^{-1}$).

	$E_{p,a1}^{0/+}$	$E_{p,c1}$	$E_{p,a2}$		
16oo	0.50	0.38	1.26		
	$E_{1/2}^{0/+ a}$	$E_{1/2}^{+/2+ a}$	$E_{1/2}^{2+/3+ a}$	$E_{p,a}$	
16oc	0.085	0.20	0.43	1.26	
	$E_{1/2}^{0/+ a}$	$E_{1/2}^{+/2+ a}$	$E_{1/2}^{2+/3+ a}$	$E_{1/2}^{3+/4+ a}$	$E_{p,a}$
16cc	0.085	0.20	0.30	0.51	1.26

Tableau 6 : Valeurs des potentiels d'oxydations (V vs ECS) des composés 16oo, 16oc et de 16cc dans une solution de Bu₄NPF₆ (0.2 M dans le CH₂Cl₂), $\nu = 0.1 \text{ V.s}^{-1}$. $^a\Delta E_p = 60 - 70 \text{ mV}$, $i_{p,a}/i_{p,c} = 1$

3.4.2. Étude du système formé après une macro-électrolyse de 16oo à $E^0 = 0.7 \text{ V}$

Afin de confirmer le processus des fermetures successives des unités DTE de **16oo**, une macro-électrolyse de cette espèce à potentiel contrôlé a été réalisée à $E = 0.7 \text{ V}$. Celle-ci a été effectuée dans une cellule électrochimique, avec une électrode de platine, dans une solution de fluorure de tétrabutylammonium (0.2 M) dans le dichloroéthane, de manière à obtenir d'autres preuves de la formation de **16oc** (Schéma 13).

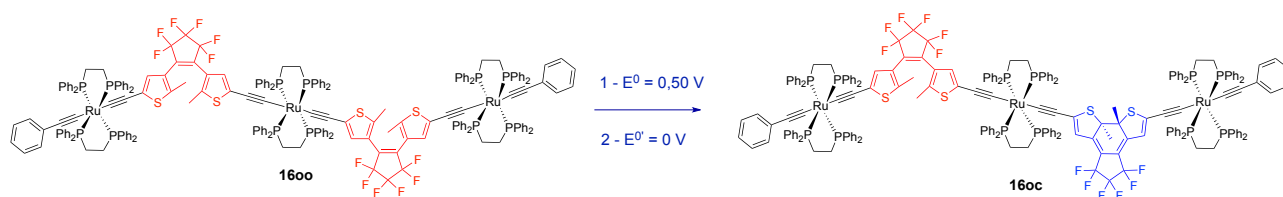


Schéma 13 : Représentation de la formation de 16oc lors d'une oxydation à $E^0 = 0.70 \text{ V}$ suivie d'une réduction à $E^0 = 0 \text{ V}$

Ainsi, il a été observé que le volampérogramme de l'espèce obtenue à l'issue de cette réaction, après une oxydation à trois électrons par mole de **16oo** (tracé rouge Figure 12), présentait les trois mêmes systèmes redox ($E_{1/2}^{0/+} = 0.085 \text{ V}$, $E_{1/2}^{+/2+} = 0.20 \text{ V}$ et $E_{1/2}^{2+/3+} = 0.43 \text{ V}$ vs ECS) que ceux observés lors de l'expérience de pré-électrolyse à $E = 0.72 \text{ V}$. Les deux premiers systèmes redox sont donc attribués à l'oxydation successive des deux centres acétylures de ruthénium situés de part et d'autre de l'unité DTE cyclisée. La troisième vague d'oxydation observée à $E_{1/2}^{2+/3+} = 0.43 \text{ V}$ vs ECS est quant à elle attribuée à l'oxydation du dernier centre métallique non conjugué du système, situé à l'extrémité de l'unité DTE ouverte de **16oc**.

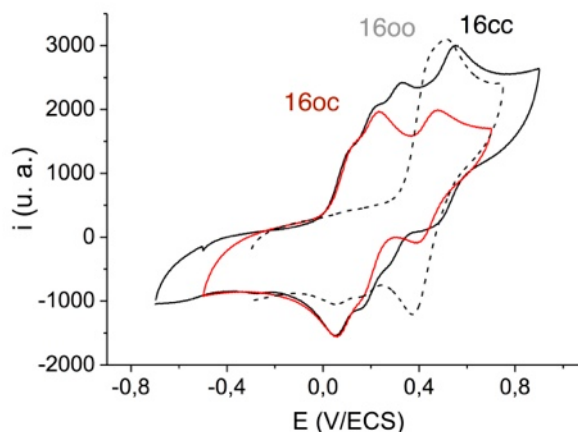


Figure 12 : Voltampérogrammes de 1600 (tirets), de 16cc obtenu après irradiations à $\lambda = 350$ nm (noir) et de l'espèce obtenue après une macro-électrolyse de 1600 réalisée à $E = 0.7$ V (rouge)

La réduction de l'anolyte obtenu, suivie de son traitement, ont permis grâce à une analyse par spectroscopies RMN ^1H et ^{31}P , réalisées dans le C_6D_6 , de confirmer la conversion complète de **1600** vers sa forme mono-fermée **16oc** (Figure 13, Tableau 7).

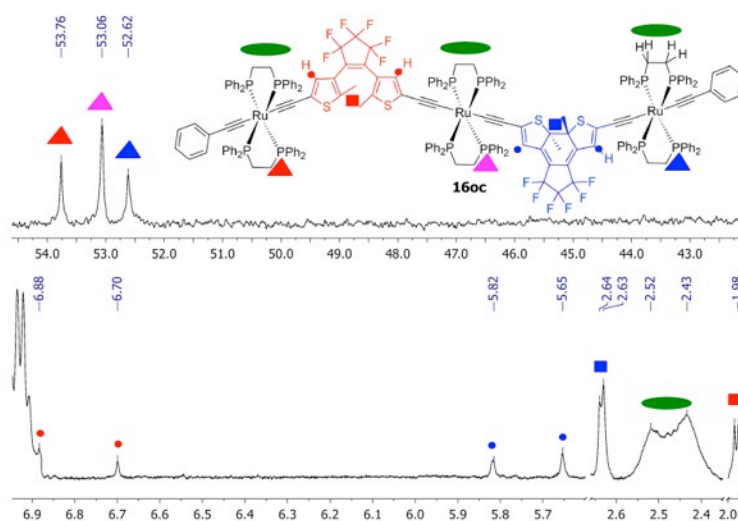


Figure 13 : Spectres NMR ^{31}P et ^1H (sélections) obtenus dans le C_6D_6 de 16oc obtenu après une macro-électrolyse à 0.7 V suivie d'une réduction

En effet, le spectre RMN ^{31}P de cette espèce a révélé la présence de trois signaux, pour les trois environnements différents des groupements dppe de **16oc**. Un premier a été observé à $\delta = 53.8$ ppm (dppe périphériques, côté DTE ouvert), un deuxième à $\delta = 53.0$ ppm (dppe périphériques, côté DTE fermé), et un dernier à $\delta = 52.6$ ppm (dppe centrales). Le spectre RMN ^1H réalisé dans les mêmes conditions a révélé, quant à lui, la présence des protons à $\delta = 6.88$ et 6.70 ppm localisés sur les cycles thiophènes de l'unité DTE fermée, ainsi que ceux à $\delta = 5.82$ et 5.65 ppm, situés sur les cycles

thiophènes de l'unité DTE ouverte. Les signaux des groupements méthyles ont également été observés à $\delta = 2.64$ et 2.63 ppm pour le centre DTE fermé et à $\delta = 1.99$ et 1.98 ppm pour le centre ouvert.

	RMN ^{31}P : δ (ppm)	RMN ^1H : δ (ppm)	
	dppe	CH (DTE)	CH ₃
16oc	53.8 (extérieures DTE _{ouvert}) 53.0 (extérieures DTE _{fermé}) 52.6 (centrales)	6.88, 6.70 (DTE fermé) 5.82, 5.65 (DTE ouvert)	2.64, 2.63 (DTE fermé) 1.98, 1.99 (DTE ouvert)

Tableau 7 : Données RMN ^1H et ^{31}P dans le C_6D_6 relevées pour le composé 16oc lors de l'étude du spectre RMN du produit obtenu après macro-électrolyse

3.4.3. Étude spectroélectrochimique d'absorption UV-visible-proche infrarouge réalisée sur 16oo

Les différentes absorptions des espèces formées lors d'oxydations électrochimiques de **16oo** ont ensuite été analysées au travers d'une étude spectroscopique d'absorption UV-visible-proche infrarouge (Figure 14, Tableau 8). Celle-ci a été réalisée dans une cellule électrochimique fine et transparente (OTTLE) dans une solution de fluorure tetrbutylammonium (0.2 M, 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$).

À l'issue de la première oxydation électrochimique de **16oo** réalisée à $E = 0.70$ V, la bande d'absorption située à la longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 352$ nm (courbe rouge, Figure 14) disparaît (courbe verte, Figure 14). L'espèce **16oc**³⁺ est alors formée et présente plusieurs nouvelles bandes d'absorptions dans une région située entre 400 et 1400 nm. Celles-ci sont caractéristiques d'un complexe oxydé de ruthénium riche en carbone, et qui présente alors une conjugaison électronique étendue. Le maximum d'absorption de la bande la plus intense a été relevée à $\lambda_{\text{max}} = 796$ nm. Une réduction électrochimique de cette espèce, permet d'obtenir le spectre d'absorption de **16oc** (courbe rose, Figure 14). Celui-ci présente les deux bandes d'absorptions majeures ($\lambda_{\text{max}1} = 326$ nm et $\lambda_{\text{max}2} = 717$ nm). Les orbitales moléculaires impliquées dans la transition énergétique relative à la première bande d'absorption de **16oc** ($\lambda_{\text{max}1} = 326$ nm), sont certainement localisées sur l'unité DTE ouverte. Les orbitales impliquées dans la transition énergétique relative à la seconde ($\lambda_{\text{max}2} = 717$ nm), sont, quant à elles, certainement centrées sur son unité DTE cyclisée. Il est à noter que cette réduction se

produit au travers de la formation de l'espèce **16oc⁺**, qui présente une très large bande d'absorption entre 800 et 1600 nm, et dont la longueur d'onde maximale d'absorption est située à $\lambda_{\text{max}} = 1350$ nm. Cette dernière est attribuée à une transition énergétique à fort caractère $\pi \rightarrow \pi^*$ (courbe noire, Figure 14).⁴⁰

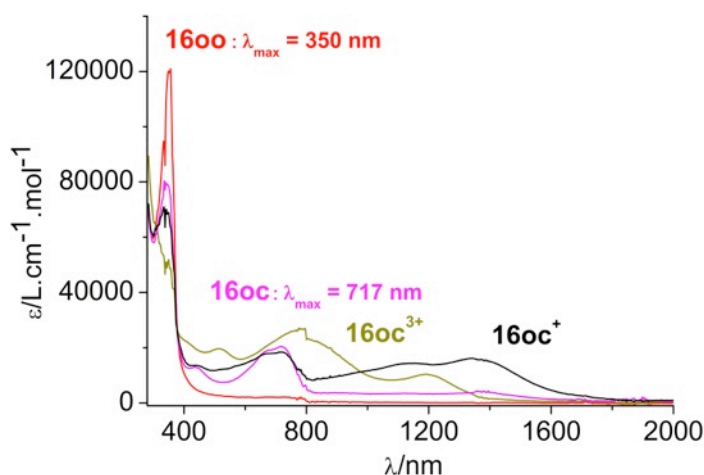


Figure 14 : Spectres d'absorption UV-visible obtenus dans une solution de Bu₄NPF₆ (0.2 M dans le 1,2-C₂H₄Cl₂) [c] $\approx 5 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ à l'intérieur d'une cellule de type OTTLE sur une électrode de platine lors d'une étude spectroélectrochimique de 16oo

Une oxydation électrochimique à un potentiel plus élevé ($E = 1.20$ V) a ensuite été réalisée, de façon à effectuer une seconde fermeture de cycle induite électrochimiquement. Comme nous l'avons vu au travers de l'étude électrochimique de **16oo**, cette oxydation implique l'unité DTE ouverte du composé. Le spectre d'absorption de la solution obtenue après cette oxydation (courbe marron, Figure 15) présente quelques différences avec celui de **16oc³⁺**. En effet, la bande d'absorption de plus forte énergie située à $\lambda_{\text{max}} = 356$ nm dans le spectre d'absorption de **16oc³⁺** n'est plus présente alors que deux autres bandes situées à $\lambda = 428$ nm et $\lambda = 523$ nm sont apparues. De la même manière, la longueur d'onde maximale de bande d'absorption la plus intense de **16oc³⁺**, située dans domaine visible à $\lambda_{\text{max}} = 796$ nm se déplace vers les plus hautes énergies ($\lambda_{\text{max}} = 713$ nm). Le coefficient d'extinction molaire de cette dernière est également supérieur à la bande de **16oc³⁺**. La solution obtenue après réduction électrochimique de cette solution présente alors deux bandes d'absorptions majeures (courbe bleue, Figure 15). La première située à $\lambda_{\text{max}1} = 328$ nm se rapproche de **16cc** située dans la même région ($\lambda_{\text{max}} = 319$ nm pour **16cc**). La seconde, quant à elle située à $\lambda_{\text{max}2} = 725$ nm, possède elle une longueur d'onde maximale d'absorption dont la valeur est comprise entre celle de **16oc** ($\lambda_{\text{max}} = 717$ nm) et de **16cc** ($\lambda_{\text{max}} = 736$ nm). Cette dernière information signifie qu'à l'issue de cette oxydation à $E = 1.30$ V, un mélange des espèces **16oc** et **16cc** est certainement obtenu. La

seconde cyclisation induite après une oxydation chimique à $E = 1.30$ V n'a, dans ce cas, pas pu être totale. En effet, l'espèce chargée, qui est générée à ce potentiel, présente une instabilité dans les conditions de l'expérience et elle tend à se dégrader au cours de l'expérience. En effet, l'intensité de la bande d'absorption dont le maximum est situé à $\lambda = 713$ nm tend à diminuer après réduction, si l'oxydation est maintenue trop longtemps.

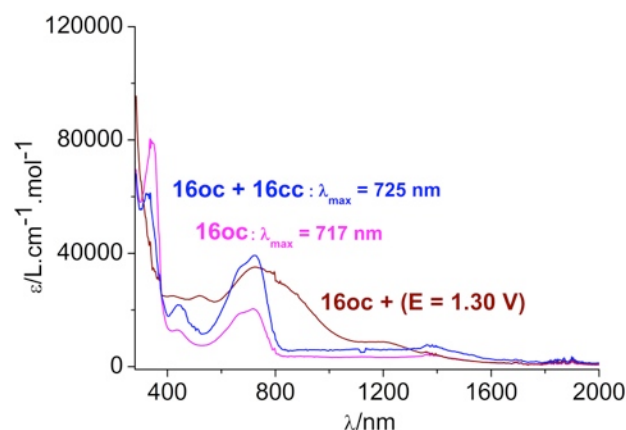


Figure 15 : Spectres d'absorption UV-visible obtenus dans une solution de Bu_4NPF_6 (0.2 M dans le 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) $[c] \approx 5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ à l'intérieur d'une cellule de type OTTLE sur une électrode de platine lors d'une étude spectroélectrochimique de 1600

	UV-visible λ_{max} en nm (ϵ en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
1600	350 (44415)
160c ⁺ (E = 0.15 V)	334 (72280), 718 (18530), 1150 (14370), 1348 (16000)
160c ³⁺ (E = 0.45 V)	356 (48690), 514 (19660), 796 (27410), 1196 (10386)
160c (après réduction)	336 (83215), 434 (12994), 672 (18955), 717 (20555)
160c ⁿ⁺ (n>3)	428 (25000), 523 (25000), 713 (35000), 1184 (8765)
160c + 16 cc (après réduction)	328 (61450), 440 (21800), 728 (39269)

Tableau 8 : Données UV-visibles-NIR relevées en solution dans une solution de Bu_4NPF_6 (0.2 M dans le 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$), $[c] \approx 5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ à l'intérieur d'une cellule de type OTTLE lors d'une étude spectroélectrochimique de 1600

3.4.4. Fermeture à l'aide d'irradiations lumineuses ultraviolettes de l'espèce **16oc**

Nous avons ensuite tenté d'irradier avec de la lumière UV ($\lambda = 350$ nm) la cellule de type OTTLE contenant l'espèce **16oc**, générée après une oxydation électrochimique, de manière à cycliser l'unité DTE restée ouverte (Figure 16, Tableau 9).

Ainsi nous avons observé de façon notable une modification de la bande d'absorption située dans le domaine du visible, de la solution irradiée. En effet, un déplacement de la longueur d'onde maximale d'absorption ainsi qu'une augmentation de la valeur du coefficient d'extinction molaire de la solution ont été observés de $\lambda_{\text{max}} = 717$ nm, $\epsilon = 20560$ L.mol⁻¹.cm⁻¹ (courbe verte, Figure 16) à $\lambda_{\text{max}} = 734$ nm, $\epsilon = 71470$ L.mol⁻¹.cm⁻¹. Le spectre d'absorption obtenu à la fin de cette réaction correspond parfaitement à celui de **16cc** (courbe bleue, Figure 16) obtenu par ailleurs après irradiation de **16oo** en solution dans 1,2-C₂H₄Cl₂ ($\lambda_{\text{max}} = 736$ nm, $\epsilon = 71400$ L.mol⁻¹.cm⁻¹).

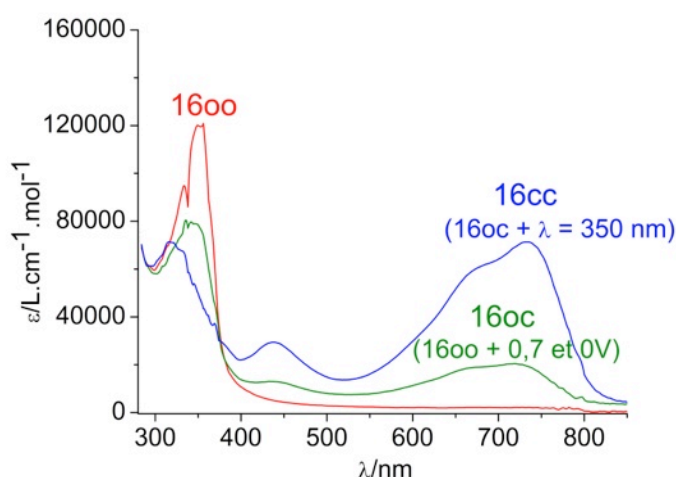


Figure 16 : Spectres d'absorptions UV-Visible obtenus dans une solution de Bu₄NPF₆ (0.2 M dans le 1,2-C₂H₄Cl₂), $[c] \approx 5 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ à l'intérieur d'une cellule de type OTTLE lors de l'irradiation avec de la lumière ultraviolette de **16oc** (obtenue après une étude spectroélectrochimique de **16oo**)

	UV-visible λ_{max} en nm (ϵ en L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
16oo	350 (51800)
16oc	336 (83215), 434 (12994), 672 (18955), 717 (20555)
16oc + $\lambda = 350$ nm	320 (71100), 439 (29400), 672 (60100), 735 (71400)
16cc	324 (55900), 438 (27100), 672 (59900), 736 (72100)

Tableau 9 : Données UV-visibles relevées en solution dans une solution de Bu₄NPF₆ (0.2 M dans le 1,2-C₂H₄Cl₂), $[c] \approx 5 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ à l'intérieur d'une cellule de type OTTLE lors d'une étude photoisomérisation de **16oc** $[c] \approx 5 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹

L'irradiation avec de la lumière UV ($\lambda = 350$ nm) de **160c** obtenue après la réaction de macro-électrolyse a aussi été suivie par spectroscopie RMN ^{31}P en solution dans le C_6D_6 . Cette dernière étude a permis d'observer l'apparition des signaux de **16cc** situés à $\delta = 53.1$ et 52.0 ppm, après la disparition de ceux de **160c**.

Ces deux études amènent bien la preuve de la possible cyclisation finale de l'unité DTE ouverte de **160c** à l'aide d'un stimulus lumineux.

3.4.5. Étude spectroélectrochimique IR réalisée sur **1600**

Par ailleurs, la modification des bandes de vibrations des liaisons de type acétylure de **1600** lors d'une oxydation à $E = 0.75$ V a également été étudiée par spectroscopie infrarouge (Tableau 10), dans une cellule électrochimique fine et transparente (OTTLE).

À l'issue de l'oxydation complète de **1600** à l'intérieur de la cellule de mesure, l'espèce **160c** $^{3+}$ est générée. Ainsi la bande de vibration initiale de type acétylure ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = 2050$ cm^{-1} , courbe rouge, Figure 17) disparaît totalement au profit de deux bandes de plus faible nombre d'onde et de nature cumulénique ($\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1889$ et 1929 cm^{-1} , courbe noire, Figure 17). En effet, celles-ci sont caractéristiques d'un système possédant des liaisons de type $[\text{C}=\text{C}=\text{Ru}=\text{C}=\text{C}]$ permettant une délocalisation électronique très efficace le long du chemin conjugué alors formé.³⁷ Le spectre IR de **160c** obtenu après une réduction électrochimique du mélange présente deux bandes de vibrations de type acétylure respectivement à $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = 2050$ cm^{-1} et à $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = 2016$ cm^{-1} (courbe bleue, Figure 17). La bande de vibration possédant le plus faible nombre d'onde est attribuée aux liaisons de types acétylures situées sur le fragment le plus conjugué de **160c** (celui possédant l'unité DTE cyclisée). L'autre bande de vibration de nombre d'onde $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = 2050$ cm^{-1} est relative aux autres liaisons de type acétylure.

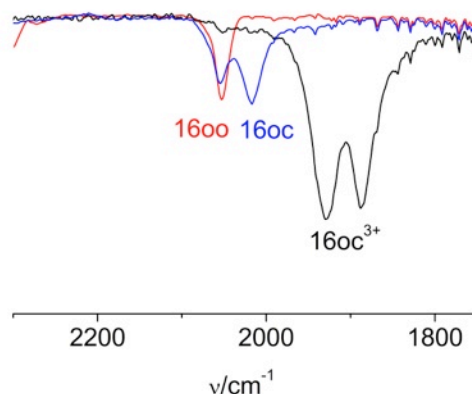


Figure 17 : Spectres IR obtenus dans une solution de Bu_4NPF_6 (0.2 M dans le 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$), à l'intérieur d'une cellule de type OTTLE sur une électrode de platine lors d'une étude spectroélectrochimique de **1600**

	IR (énergies en cm^{-1})
1600	$\nu_{(\text{C}\equiv\text{C})} = 2050$
160c³⁺	$\nu_{(\text{C}=\text{C})} = 1929$ $\nu_{(\text{C}=\text{C})} = 1889$
160c	$\nu_{(\text{C}\equiv\text{C})} = 2054$ $\nu_{(\text{C}\equiv\text{C})} = 2016$

Tableau 10 : Données IR relevées en solution dans une solution de Bu_4NPF_6 (0.2 M dans le 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) dans une cellule de type OTTLE lors d'une étude spectroélectrochimique du composé **1600**

4. CONCLUSION

Les résultats obtenus lors de l'étude de cette espèce démontrent qu'avec le choix judicieux d'un stimulus précis, les trois états **1600**, **160c** et **16cc** de ce complexe trimétallique peuvent être obtenus sélectivement (Schéma 14). L'irradiation de **1600** avec de la lumière UV amène à la formation de **16cc**, au travers de la fermeture successive de ses deux unités DTE. L'oxydation de **1600** à $E = 0.7$ V (suivi par la réduction du mélange) permet la formation sélective de l'espèce **160c**. Cette dernière peut ensuite être convertie sous la forme **16cc** à l'aide d'irradiations UV supplémentaires ou au travers d'une oxydation centrée sur l'unité DTE encore ouverte à un plus haut potentiel ($E = 1.3$ V). La réouverture de cette forme complètement fermée **16cc** est obtenue à l'aide d'irradiations avec de la lumière visible.

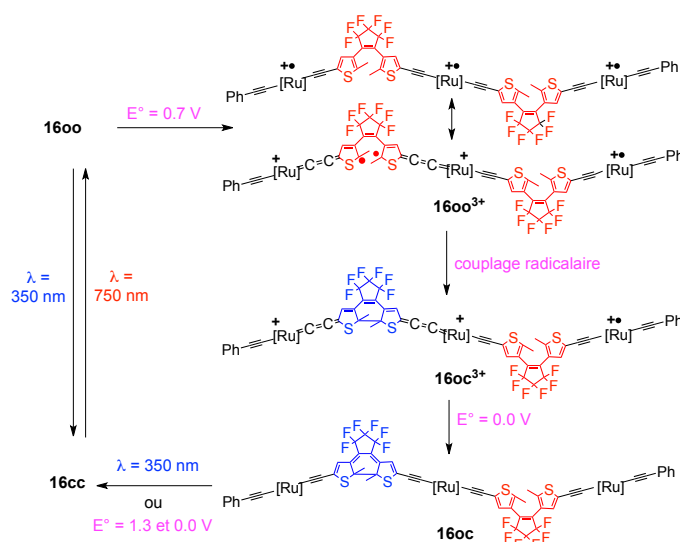


Schéma 14 : Représentation schématique des trois états de 16oo/16oc/16cc qu'il est possible d'atteindre pour le système en fonction du stimulus choisi

La simple fermeture de cycle de **16oc** peut être rationalisée sur la base du comportement du complexe bimétallique analogue : après une oxydation des centres de ruthénium riches en carbones (permettant une délocalisation électronique sur l'ensemble des ponts conjugués), la fermeture de cycle survient via un couplage radicalaire sur deux positions α des carbones des cycles thiophènes (mécanisme de type EEC). De façon remarquable, les trois centres métalliques présents dans **16oo** permettent trois oxydations à $E = 0.44 \text{ V}$ vs ECS qui peuvent conduire à un seul couplage radicalaire et ainsi amener à une seule fermeture de cycle. Une oxydation à $E = 1.26 \text{ V}$ vs ECS conduit à processus évocateur de la cyclisation électrochimique des unités DTE organiques. Ce processus qui permet la seconde fermeture, probablement via le mécanisme accepté de type ECE.^{30,56,57}

Nous avons ainsi démontré au travers de ces études toutes les possibilités de ce système qui permet d'adresser pour la première fois, sélectivement, selon le stimulus, une seule, ou bien les deux cyclisations d'unités DTE identiques.

Ce travail a fait l'objet d'une publication scientifique.⁵⁸

Références bibliographiques

- (1) Russew, M.-M.; Hecht, S. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3348.
- (2) Kudernac, T.; Katsonis, N.; Browne, W. R.; Feringa, B. L. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7168.
- (3) Wang, M.-S.; Xu, G.; Zhang, Z.-J.; Guo, G.-C. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 361.
- (4) Ko, C.-C.; Wing-Wah Yam, V. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2063.
- (5) Guerchais, V.; Ordroneau, L.; Le Bozec, H. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2533.
- (6) Kume, S.; Nishihara, H. *Dalton Trans.* **2008**, 3260.
- (7) Hasegawa, Y.; Nakagawa, T.; Kawai, T. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2643.
- (8) Akita, M. *Organometallics* **2011**, *30*, 43.
- (9) Fritzsche, J. *Comptes Rendus Acad. Sci.* **1867**, *69*, 1035.
- (10) Andreasson, J.; Straight, S. D.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Gust, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*.
- (11) Andréasson, J.; Pischel, U. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 174.
- (12) Delbeare, S.; Vermeersch, G.; Frigoli, M.; Mehl, G. H. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4090.
- (13) Higashiguchi, K.; Matsuda, K.; Irie, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3537.
- (14) Staykov, A.; Areephong, J.; Browne, W. R.; Feringa, B. L.; Yoshikazawa, K. *ACS Nano* 2011; Vol. 5, p 1165.
- (15) Jung, I.; Choi, H.; Kim, E.; Lee, C.; Kang, S.; Ko, J. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 12256.
- (16) Wong, H.-L.; Ko, C.-C.; Lam, W. H.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10005.
- (17) Yam, V. W.-W.; Lee, J. K.-W.; Ko, C.-C.; Zhu, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 912.
- (18) Wong, H.-L.; Tao, C.-H.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 471.
- (19) Roberts, M. N.; Carling, C.-J.; Nagle, J. K.; Branda, N. R.; Wolf, M. O. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16644.
- (20) Luo, Q.; Chen, M.; Tian, H. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 233.
- (21) Ordroneau, L.; Aubert, V.; Métivier, R.; Ishow, E.; Boixel, J.; Nakatani, K.; Ibersi ene, F.; Hammoutène, D.; Boucekkine, A.; Le Bozec, H.; Guerchais, V. *PCCP* **2012**, *14*, 2599.
- (22) Zhong, Y.-W.; Vila, N.; Henderson, J. C.; Abruña, H. D. *Inorg. Chem.* **2008**, *48*, 991.
- (23) Zhong, Y.-W.; Vilà, N.; Henderson, J. C.; Abruña, H. c. D. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7080.
- (24) Uchida, K.; Masuda, G.; Aoi, Y.; Nakayama, K.; Irie, M. *Chem. Lett.* **1999**, 1071.
- (25) Kobatake, S.; Kuma, S.; Irie, M. *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, *20*, 960.
- (26) Roberts, M. N.; Carling, C.-J.; Nagle, J. K.; Branda, N. R.; Wolf, M. O. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16644.
- (27) Perrier, A. I.; Maurel, F. o.; Jacquemin, D. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 9193.
- (28) Matsuda, K.; Irie, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9896.
- (29) Fraysse, S.; Coudret, C.; Launay, J.-P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000*, 1581.
- (30) Guirado, G.; Coudret, C.; Hliwa, M.; Launay, J.-P. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17445.
- (31) Zhong, Y.-W.; Vila, N.; Henderson, J. C.; Flores-Torres, S.; Abruña, H. D. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10470.
- (32) Costuas, K.; Rigaut, S. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5643.
- (33) Aguirre-Etcheverry, P.; O'Hare, D. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4839.
- (34) Schauer, P. A.; Low, P. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 390.

- (35) Záliš, S.; Winter, R. F.; Kaim, W. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1383.
- (36) Ying, J.-W.; Liu, I. P.-C.; Xi, B.; Song, Y.; Campana, C.; Zuo, J.-L.; Ren, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 954.
- (37) Olivier, C.; Costuas, K.; Choua, S.; Maurel, V.; Turek, P.; Saillard, J.-Y.; Touchard, D.; Rigaut, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5638.
- (38) Wuttke, E.; Pevny, F.; Hervault, Y.-M.; Norel, L.; Drescher, M.; Winter, R. F.; Rigaut, S. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1902.
- (39) Green, K. A.; Cifuentes, M. P.; Samoc, M.; Humphrey, M. G. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2530.
- (40) Liu, Y.; Lagrost, C.; Costuas, K.; Tchouar, N.; Bozec, H. L.; Rigaut, S. *Chem. Commun.* **2008**, 6117.
- (41) Tanaka, Y.; Ishisaka, T.; Inagaki, A.; Koike, T.; Lapinte, C.; Akita, M. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4762.
- (42) Lin, Y.; Yuan, J.; Hu, M.; Cheng, J.; Yin, J.; Jin, S.; Liu, S. H. *Organometallics* **2009**, *28*, 6402.
- (43) Gorodetsky, B.; Samachetty, H. D.; Donkers, R. L.; Workentin, M. S.; Branda, N. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2812.
- (44) Gorodetsky, B.; Branda, N. R. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 786.
- (45) Peters, A.; Branda, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3404.
- (46) Peters, A.; Branda, N. R. *Chem. Commun.* **2003**, 954.
- (47) Browne, W. R.; de Jong, J. J. D.; Kudernac, T.; Walko, M.; Lucas, L. N.; Uchida, K.; van Esch, J. H.; L., F. B. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6414
- (48) Browne, W. R.; de Jong, J. J. D.; Kudernac, T.; Walko, M.; Lucas, L. N.; Uchida, K.; van Esch, J. H.; L., F. B. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6430
- (49) Léaustic, A.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Maurel, F.; Midelton, S.; Guillot, R.; Métié, R.; Nakatani, K.; Yu, P. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2246.
- (50) Moriyama, Y.; Matsuda, K.; Tanifuji, N.; Irie, S.; Irie, M. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3315.
- (51) Osuka, A.; Fujikane, D.; Shinmori, H.; Kobatake, S.; Irie, M. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3913.
- (52) Fernández-Acebes, A.; Lehn, J.-M. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1519.
- (53) Fernández-Acebes, A.; Lehn, J.-M. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3285.
- (54) Chaudret, B.; Commenges, G.; Poilblanc, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1635.
- (55) Olivier, C. I.; Kim, B.; Touchard, D.; Rigaut, S. *Organometallics* **2008**, *27*, 509.
- (56) Browne, W. R.; de Jong, J. J. D.; Kudernac, T.; Walko, M.; Lucas, L. N.; Uchida, K.; van Esch, J. H.; L., F. B. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6430
- (57) Browne, W. R.; de Jong, J. J. D.; Kudernac, T.; Walko, M.; Lucas, L. N.; Uchida, K.; van Esch, J. H.; L., F. B. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6414
- (58) Hervault, Y.-M.; Ndiaye, C. M.; Norel, L.; Lagrost, C.; Rigaut, S. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4454.

CHAPITRE 3 :
MODULATION DES PROPRIÉTÉS DE LUMINESCENCE
D'UN COMPLEXE D'YTTERBIUM
À L'AIDE D'UNE UNITÉ DTE

1. INTRODUCTION

Les ions lanthanides trivalents Ln^{3+} , présentent depuis un certain nombre d'années un intérêt grandissant, par exemple dans le domaine médical, particulièrement en raison de leurs propriétés magnétiques et optiques.¹ Ces éléments sont situés sur la première période du bloc f de la classification périodique, du cérium ($Z = 58$) au lutécium ($Z = 71$). Ils possèdent, pour la plupart, la configuration électronique $[\text{Xe}]6s^24f^{n+1}$. La perte d'un électron 4f et des deux électrons 6s, conduit à l'ion lanthanide trivalent le plus stable pour la série. La plupart de ces ions possèdent des propriétés aussi utiles dans les domaines des matériaux que de la catalyse. Ainsi, des matériaux luminescents,² des catalyseurs asymétriques,³⁻⁷ des molécules aimant,⁸⁻¹⁰ ont été développés à partir de ces éléments. Ils ont également été utilisés pour des applications d'hydrolyse de l'ADN ou de l'ARN,¹¹⁻¹⁴ pour le dosage biologique,¹⁵ ou encore l'imagerie biologique.^{16,17}

Nous porterons ici notre attention sur les propriétés de luminescence de ces ions, dont l'intensité est faible. Cette propriété est due aux transitions f-f, qui sont théoriquement interdites par les règles de sélection électrique dipolaire (règle de Laporte et règle du spin). Cependant, cette interdiction est minimisée par le couplage des états électroniques avec les états vibrationnels, et les mélanges de fonctions d'ondes de différents nombres quantiques J ou de différentes parités. Ainsi les ions Ln^{3+} possèdent des coefficients d'absorptions molaires faibles (entre 1 et 10 $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). La luminescence de ceux-ci, implique donc une excitation avec une source de très haute intensité, de manière à les exciter, pour permettre une émission lumineuse. Cependant, de manière à induire une excitation du métal à plus faible coût, il est possible de le sensibiliser en modifiant son environnement. Une technique, dite d'antenne, peut ainsi être utilisée et consiste en la coordination d'un ligand organique ou organométallique, jouant le rôle de sensibilisateur dans l'environnement de l'ion lanthanide. Ainsi, après une excitation, dans la région UV-visible où le ligand possède généralement une forte absorption, un mécanisme de transfert d'énergie permet de sensibiliser l'ion lanthanide pour obtenir une luminescence intense (Schéma 1).^{18,19}



Schéma 1 : Représentation de la sensibilisation d'un ion lanthanide par un ligand sensibilisateur

La sensibilisation d'un complexe d'euporium $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ a ainsi par exemple été réalisée par *Su et coll.* après une excitation centrée sur les ligands TTA (ThénoylTrifluoroAcétionate), tel que représenté Figure 1.²⁰ En effet, après une irradiation dans la bande d'absorption des ligands TTA ($\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$), un transfert d'énergie se produit vers l'ion lanthanide (Figure 1, à gauche), ce qui permet d'observer l'émission caractéristique des complexes d'euporium. La longueur d'onde d'émission maximum du système ($\lambda_{\text{em}} = 620 \text{ nm}$) correspond à la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ de l'ion Eu^{3+} (Figure 1, à droite).

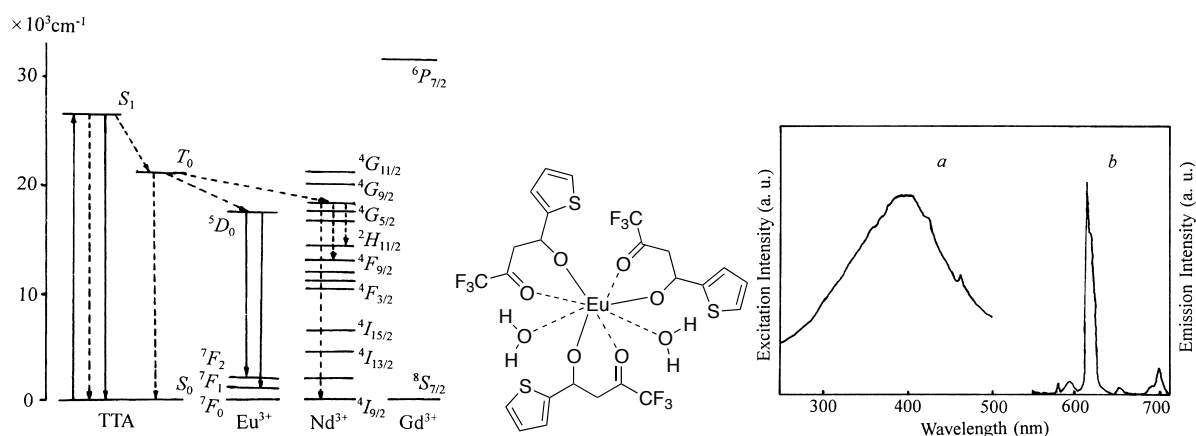


Figure 1 : Diagramme d'énergie (gauche) et représentation du complexe $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (au centre), spectres d'excitation et d'émission du composé après une sensibilisation par les ligands TTA (à droite).²⁰

Dans une thématique de modulation de la sensibilisation des ions lanthanide afin de permettre la modulation de leurs luminescences, plusieurs options ont déjà été envisagées (Schéma 2). En effet, l'addition de cations métalliques,²¹ ou la modulation du pH de solutions contenant ces complexes,²² sont des voies qui ont démontré leur efficacité pour modifier l'état électronique des sensibilisateurs de ces ions lanthanides. Une commutation de type redox de ce même élément servant à sensibiliser l'ion lanthanide a également été récemment envisagée afin d'éteindre²³ ou de moduler²⁴ la luminescence de ces assemblages.

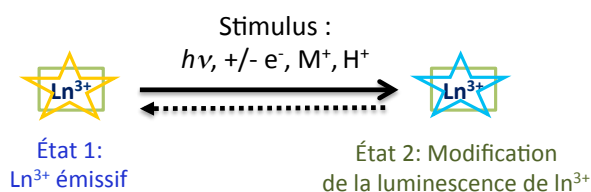


Schéma 2 : Représentation d'une perturbation de la luminescence d'un ion lanthanide

Le premier exemple de modulation de la luminescence de ce type de complexes par voie redox a été réalisé sur un complexe préparé au laboratoire comportant un ion Yb^{3+} coordonné à un composé de type acétylure de ruthénium possédant un ligand de type bipyridine.²³ Le spectre d'absorption du complexe présente, en plus d'absorptions situées en dessous de 300 nm, attribuées au ligand TTA et dppe, une absorption située à $\lambda = 450$ nm, de type MLCT. Une excitation lumineuse apporté au système à ce niveau énergétique ($\lambda_{\text{exc}} = 450$ nm) permet d'observer une luminescence de l'ion Yb^{3+} (effet d'antenne, courbe rouge, Figure 2). Une oxydation du composé de ruthénium, à l'aide du système redox acétylferricinium/acétylferrocène, permet de faire disparaître la bande d'absorption du système à $\lambda = 450$ nm et d'en voir une nouvelle apparaître à $\lambda = 1060$ nm, caractéristique de l'oxydation d'acétylure de ruthénium, (Figure 2 au centre). Ceci a comme effet de supprimer la luminescence de l'ion lanthanide lors d'une même irradiation à $\lambda_{\text{exc}} = 450$ nm (courbe rouge, Figure 2 à droite). Une réduction du composé permet de ne retrouver que partiellement l'intensité de luminescence de l'ion Yb^{3+} . En effet, une légère dégradation de l'espèce chargée du ruthénium se produit lors de la mesure, dans les conditions expérimentales utilisées (courbe bleue, Figure 2 à droite).

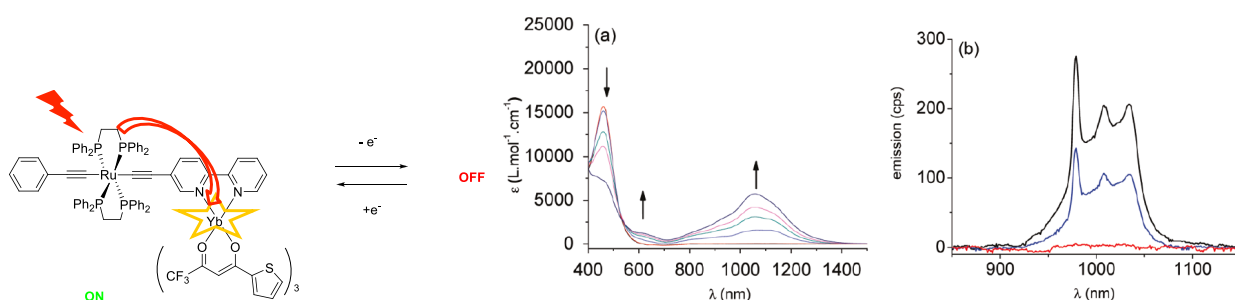


Figure 2 : Complexe de type acétylure de ruthénium possédant un ligand bipyridine coordonnant un ion ytterbium (à gauche), modulation du spectre d'absorption (au centre) et d'émission du composé lors d'un procédé d'oxydation et de réduction (à droite, $\lambda_{\text{exc}} = 450$ nm).²³

Dans la même thématique de modulation de la sensibilisation d'un ion lanthanide par voie redox, *Faulkner et coll.* ont préparé différents complexes.²⁴ Les auteurs ont coordonné différents ions lanthanide à partir d'un ligand tétraaza couronne possédant une unité ferrocène (Figure 3). Celle-ci peut servir d'antenne pour la sensibilisation des ions lanthanides, via une excitation dans la bande de transfert de charge de type MLCT (entre le centre métallique et le ligand) du composé organométallique de fer ($\lambda_{\text{exc}} = 450$ nm). L'unité ferrocène étant aussi par ailleurs un centre redox, une oxydation de celle-ci induit une modification de sa densité électronique, et ainsi de ses niveaux énergétiques d'absorptions. Les auteurs ont donc utilisé un système spectroélectrochimique, pour mesurer les modulations de l'intensité de luminescence des ions Eu^{3+} ($\lambda_{\text{em}} = 620$ nm et Yb^{3+} à $\lambda_{\text{em}} =$

1020 nm) tel que représenté Figure 3. Une modulation réversible de la luminescence du système, a alors été observée.

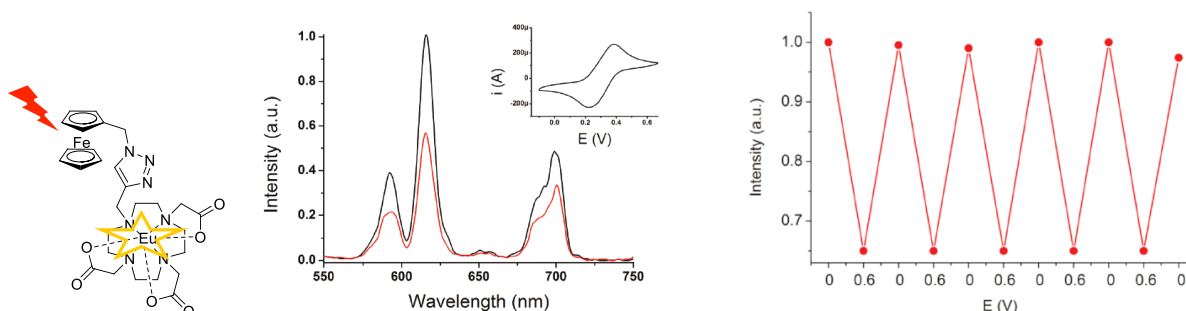


Figure 3 : Complexe d'euprimum possédant une antenne de type ferrocène possédant des propriétés redox (à gauche), modulation de l'intensité de luminescence de l'ion lanthanide à $\lambda_{em} = 620$ nm, lors d'excitations à $\lambda_{exc} = 450$ nm (au centre et à droite).²⁴

L'emploi de différents composés photochromes a également pu permettre, de moduler la luminescence d'ions lanthanides, au travers de coordinations différentes entre les deux entités. Dans un cas, une des formes du fragment photochrome possède une affinité forte avec l'ion Ln^{3+} .²⁵ Dans deux autres cas, l'isomérisation des unités photochromes entraîne une modification du champ de ligand des centres lanthanides, modifiant l'intensité de luminescence.²⁶⁻²⁸

Kimura et coll. ont étudié les modifications de la luminescence d'un composé comportant un ion Eu^{3+} , complexé au sein d'un tetraaza couronne portant un composé photochrome de type spiropyra- ne/mérocyanine (SP/MC), tel que représenté Figure 4.²⁵ Ainsi les auteurs ont observé une luminescence située entre $\lambda = 580$ et 650 nm plus importante ($\lambda_{exc} = 350$ nm), lorsque l'unité photochrome du système était sous sa forme MC. Dans ce cas, la luminescence du système correspond à une émission de l'ion Eu^{3+} , caractérisé avec des bandes à $\lambda = 579, 592, 614, 652$ nm, ainsi qu'à celle de l'unité photochrome, observable avec une bande large entre $\lambda = 500$ et 700 nm. Lorsque le fragment photochrome est sous sa forme SP et pour la même excitation, la luminescence observée correspond uniquement à l'émission de l'ion Ln^{3+} .

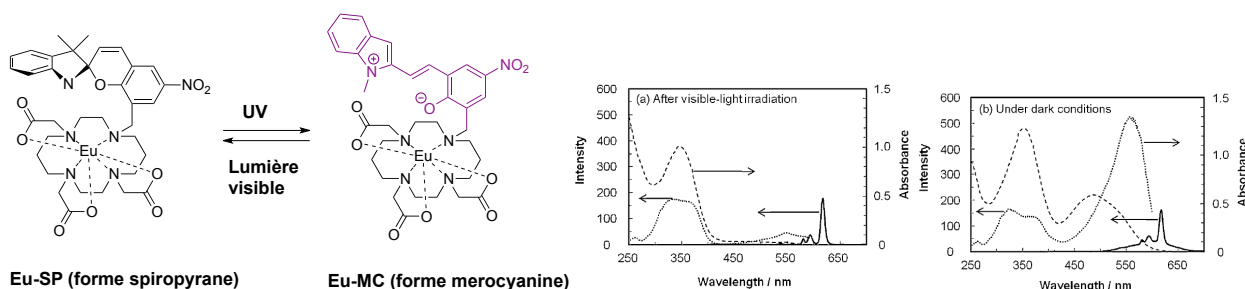


Figure 4 : Complexe d'euprium comportant une unité photochrome de type spiropyrane (à gauche), spectres d'absorptions (tirets), d'excitation à $\lambda_{\text{exc}} = 350$ nm (traits pointillés) et de luminescence (traits plein), après des irradiations visibles (au centre) et ultraviolettes dans l'obscurité (à droite).²⁵

Dans le cas des deux systèmes développés par *Kawai et coll.*, où des ligands de type diaryléthènes coordinent directement des ions europium, la modulation de la luminescence des ions lanthanides est aussi engendrée lors du processus de photo-isomérisation du ligand (Figure 5). En effet, l'intensité de la bande d'émission de l'ion europium située à $\lambda_{\text{em}} = 619$ nm étant sensible à l'environnement de son champ de ligand, une isomérisation des unités DTE entraîne une modification de la luminescence du centre lanthanide.²⁶⁻²⁹

La luminescence du premier système,²⁷⁻²⁹ comportant deux unités terthiazole coordonnées à un ion europium, et portant également deux ligands de type hfac (hexafluoroacétylacétonate), a été étudié à température ambiante ainsi qu'à basse température (afin de bloquer une éventuelle cycloréversion thermique de la forme fermée du photochrome). Il a ainsi pu être observé une modulation à basse température de l'intensité de la bande d'émission de l'ion lanthanide située à $\lambda_{\text{em}} = 619$ nm, en raison de la variation de la géométrie de son environnement de coordination ($\lambda_{\text{exc}} = 465$ nm), tel que représenté Figure 5.

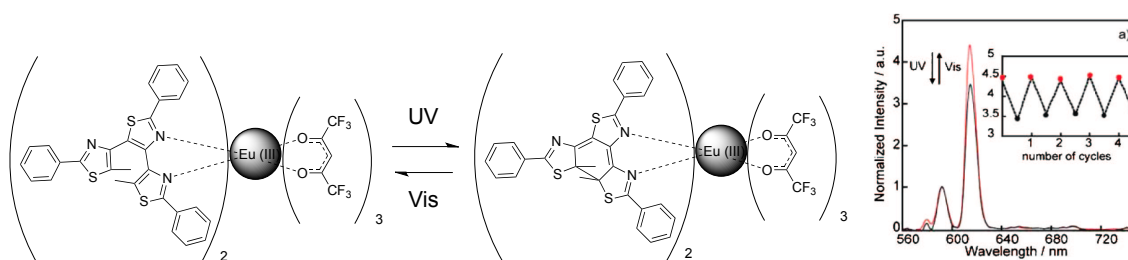


Figure 5 : Composé photochrome de type tri(phénylthiazole) coordonné à un complexe d'euprium ($\text{Eu}(\text{hfac})_3$) pour une modulation de luminescence au travers de la modification de son environnement cristallin (à gauche), modification du spectre d'émission de l'ion Eu^{3+} ($\lambda_{\text{em}} = 619$ nm) lors d'excitation à $\lambda_{\text{exc}} = 465$ nm (à droite).²⁷⁻²⁹

Le deuxième exemple reporté par *Kawai et coll.*²⁶ met en avant un système photochrome dans lequel il est possible de lire l'intensité de luminescence de la bande d'émission de l'ion Eu^{3+} , située à $\lambda_{\text{em}} = 619$ nm, sans modifier l'état du composé photochrome (lecture non destructrice), tel que représenté Figure 6.

En effet, les auteurs ont pu développer un système possédant quatre longueurs d'ondes caractéristiques pour le stockage d'information. Les deux formes ouvertes et cyclisées de l'unité dithiénylène, obtenues après des irradiations lumineuses à $\lambda = 313$ et 420 nm, ne sont pas modifiées lors de la mesure de luminescence de l'ion europium ($\lambda_{\text{exc}} = 526$ nm, Figure 6, à droite). De même que pour le cas précédent, l'intensité de la bande d'émission du centre lanthanide est modérément sensible à l'orientation des ligands de son environnement ($\lambda_{\text{em}} = 620$ nm) et est donc largement différente entre la forme ouverte et fermée du ligand DTE (Figure 6, au centre).

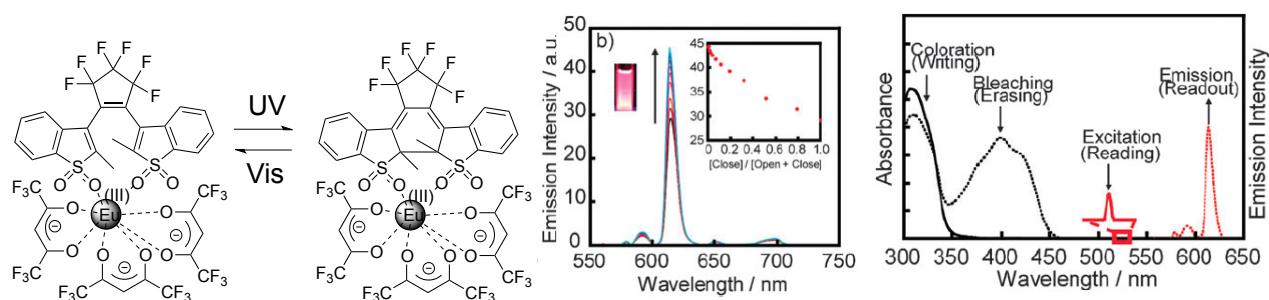


Figure 6 : Second exemple de la modulation de la luminescence d'un ion europium après la modification de son environnement cristallin par un ligand de type DTE (à gauche), modulation du spectre d'émission de l'ion Eu^{3+} ($\lambda_{\text{em}} = 619$ nm) lors d'excitation à $\lambda_{\text{exc}} = 465$ nm (au centre), spectres d'absorptions et d'émissions (à droite).²⁶

Une autre possibilité de moduler la luminescence d'un ion lanthanide au sein d'un complexe serait d'apporter au système des niveaux d'énergies permettant de piéger l'état excité par une antenne modulable (Figure 7). Une unité photochrome de type dithiénylène (DTE) peut être envisagée dans cette optique. En effet, celle-ci peut permettre d'apporter des niveaux énergétiques plus bas au système, sous sa forme cyclisée (absorption dans le visible, $\lambda \approx 600$ nm), qui devraient permettre de piéger une excitation induite par une antenne TTA (Figure 7 droite). La forme ouverte du système devrait permettre, quant à elle, d'obtenir la luminescence d'un ion Ln^{3+} . Un ligand portant un groupement de chélation de type 2,6-bis(diéthylcarbamoyl)pyridine ou diméthyl-2,6-pyridine-dicarboxylate sera utilisé pour réaliser ce type d'architecture (collaboration avec le laboratoire du Dr. Olivier Maury à Lyon). En effet, ces ligands ont déjà permis de former des complexes stables avec des ions lanthanides, via la coordination d'un ou de trois ligands portant des fonctions chélatantes dérivées d'acide dipicolinique, 2,6-bis(diéthylcarbamoyl)pyridine ou diméthyl-2,6-pyridine-dicarboxylate.³⁰⁻³³

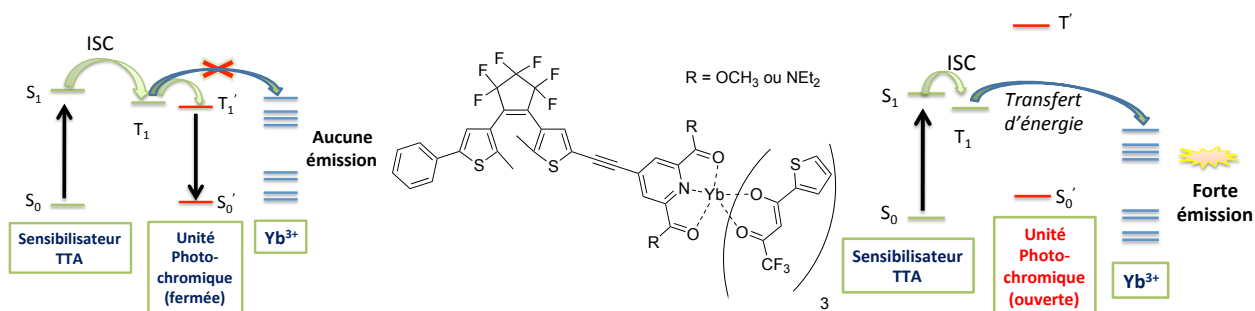


Figure 7 : Représentation du mécanisme attendu pour une commutation de la luminescence d'un ion lanthanide (à gauche et à droite) à l'aide d'une unité DTE, composé envisagé pour cette étude (au centre)

Nous pourrions ensuite envisager la préparation d'un composé qui comportera un centre de type acétylure de ruthénium entre son unité photochrome DTE et l'ion lanthanide (Schéma 3). Ce nouveau système devrait permettre (i) de sensibiliser l'ion ytterbium à plus basse énergie avec l'antenne de ruthénium, (ii) un double mécanisme de piégeage de la luminescence avec une commutation redox et un commutation lumineuse via l'unité DTE. Un interrupteur moléculaire plus complexe avec deux possibilités d'actions via des signaux orthogonaux sera alors obtenu.

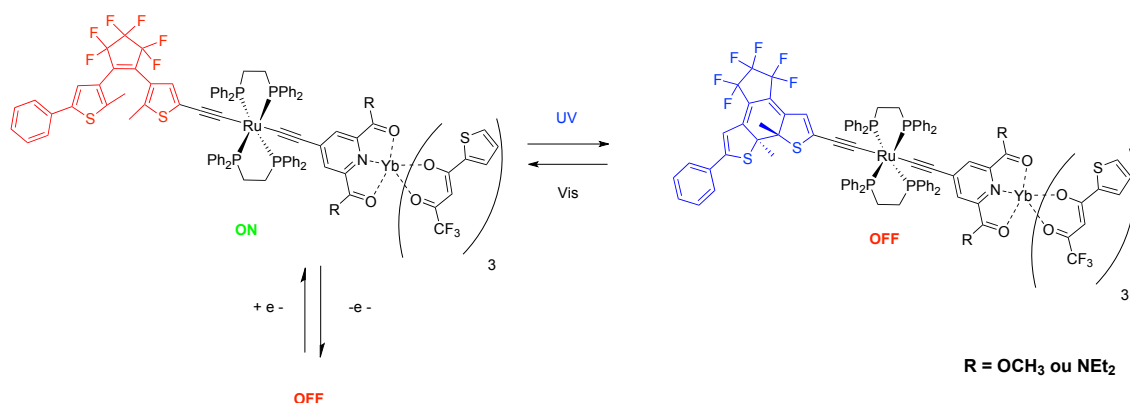


Schéma 3 : Représentation d'un complexe possédant une unité DTE, un centre acétylure de ruthénium et un ion ytterbium coordonné à un ligand de type 2,6-dicarbonylpyridine

2. SYNTHÈSE DE COMPOSÉS POUR DES ÉTUDES DE MODULATION DE LUMINESCENCE

Deux ligands possédant une même unité DTE, mais un centre de chélation différent (2,6-bis(diéthylcarbamoyl)pyridine ou diméthyl-2,6-pyridine-dicarboxylate) seront préparés afin d'évaluer le-

quel des deux présente une meilleure coordination avec des ions lanthanides. Les complexes d'ytterbium correspondant seront ensuite synthétisés et évalués.

2.1. SCHÉMA RÉTROSYNTHÉTIQUE

Les premiers complexes cibles **11o** et **12o** seront élaborés tel que représenté Schéma 4, à partir du précurseur d'ytterbium $\text{Yb}(\text{TTA})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**10**), possédant des ligands 2-thiényltrifluoroacétate (TTA), et du composé **9o** ou **8o**. Ces derniers possèdent une unité dithiényléthène ainsi que des sites de chélation à des ions lanthanides. Ces deux types de ligands seront obtenus après un couplage de Sonogashira entre une unité DTE **6o** possédant une fonction alcyne libre et le composé iodé **7a** ou **7b** ad hoc. L'unité photochrome sera obtenue à l'issue de la déprotection de la fonction alcyne du composé **5o**.³⁴

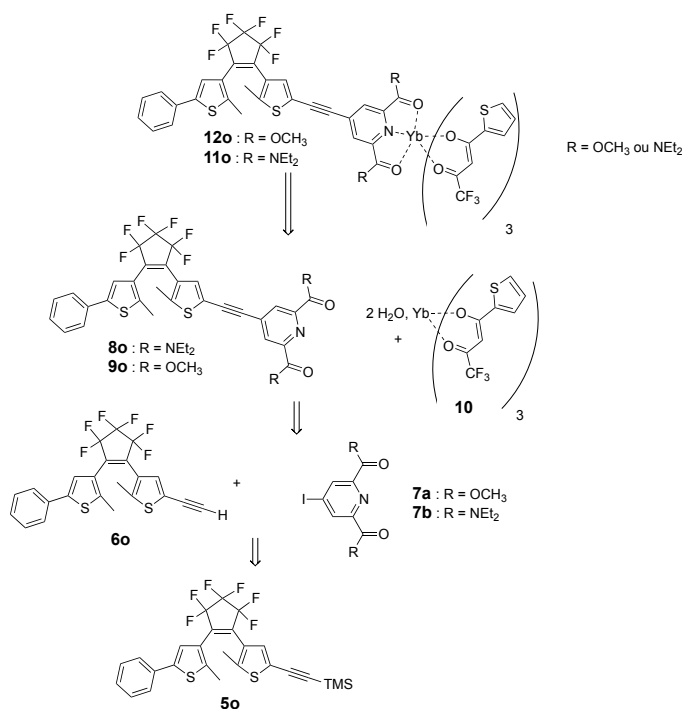


Schéma 4 : Schéma rétrosynthétique de la préparation des complexes de lanthanides à ligands de type DTE

2.2. SYNTHÈSE DE LIGANDS COMPORTANT UNE UNITÉ DTE

Le composé **6o**, par ailleurs déjà décrit,³⁴ est préparé dans notre cas après cinq étapes réactionnelles, via une méthode différente (Schéma 5). En effet, un couplage de Sonogashira entre le 2,4-dibromo-

4-méthylthiophène (**1**) et le triméthylsilylacétylène (TMSA) permet de former l'espèce **2** selon un protocole établi dans la littérature.³⁵ Le composé **3**, également déjà décrit,³⁶ est formé avec un rendement de 66 % lors du couplage entre **1** et l'ester boronique formé *in situ* à partir du bromobenzène. Le composé **4** formant la première partie de l'unité DTE, et décrit plus en détail dans le chapitre 2, est ainsi formé en deux temps avec un rendement de 82 %. Une lithiation, à l'aide de *n*-butyllithium à -78 °C du dérivé bromé **3** suivie d'une attaque nucléophile sur le deuxième carbone sp² du fluorocyclopentène du composé **4** permet de former l'unité DTE **5o**, avec un rendement de 27 %. Cette espèce possède une fonction alcyne protégée par un groupement triméthylsilyle qui est ensuite déprotégé à l'aide de K₂CO₃ pour former le composé **6o**. La formation de cette espèce est observable, par spectroscopie RMN ¹H, avec la disparition du signal des protons du groupement triméthylsilyle à $\delta = 0.25$ ppm et l'apparition du signal du proton de l'alcyne libre à $\delta = 3.38$ ppm, tel qu'observable Figure 8. Les signaux des groupements méthyle de l'unité DTE sont également observables à $\delta = 3.38$ ppm.

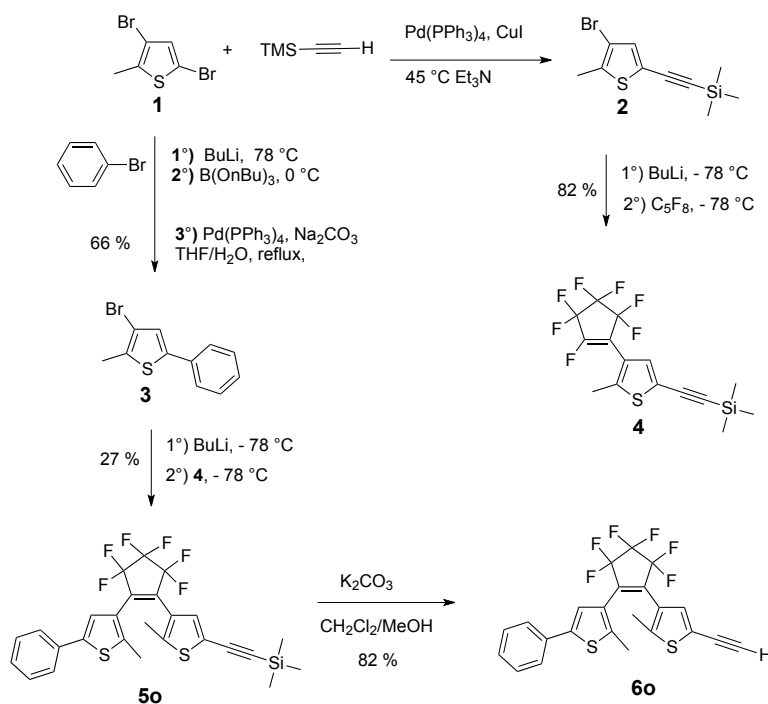
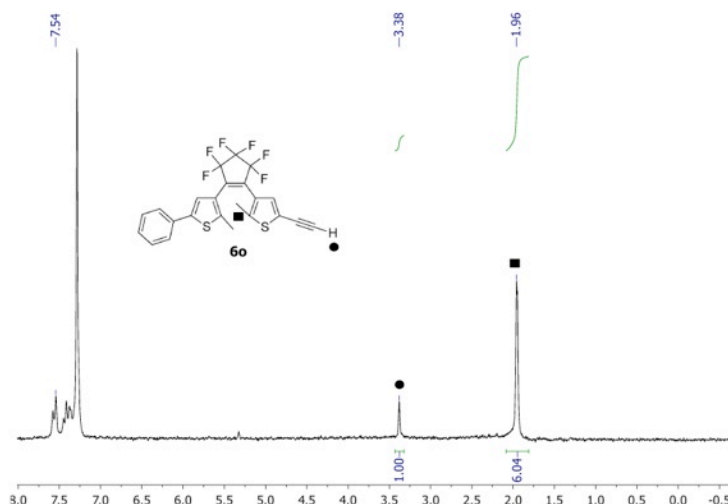


Schéma 5 : Synthèse du composé **6o** portant un fonction alcyne libre

Figure 8 : Spectre RMN ^1H de **6o** réalisé dans le CDCl_3

Les nouveaux ligands **8o** et **9o** possédant un site de chélation sont préparés lors d'une réaction de couplage entre **6o** et les composés iodés diméthyl-4-iodo-pyridine-2,6-dicarboxylate **7a** ou 4-iodo-2,6-bis(diéthylcarbamoyl)pyridine **7b**, en utilisant des conditions de couplage déjà décrites (Schéma 6).³¹ La formation de **8o** avec un rendement de 52 %, est confirmée par RMN ^1H avec la disparition du signal du proton de l'alkyne de **6o** à $\delta = 3.38$ ppm et l'apparition des signaux des protons aromatiques du cycle diméthyl-2,6-pyridine-dicarboxylate à $\delta = 8.36$ ppm, ainsi que ceux des groupes méthoxy à $\delta = 4.06$ ppm. De la même manière, le spectre RMN ^1H de **9o**, formé avec un rendement de 74 %, révèle la présence des signaux des protons aromatiques du cycle 2,6-bis(diéthylcarbamoyl)pyridine à $\delta = 7.61$ ppm, ainsi que ceux des groupements diéthylamines non équivalents à $\delta = 3.53, 3.33, 1.23$ et 1.14 ppm.

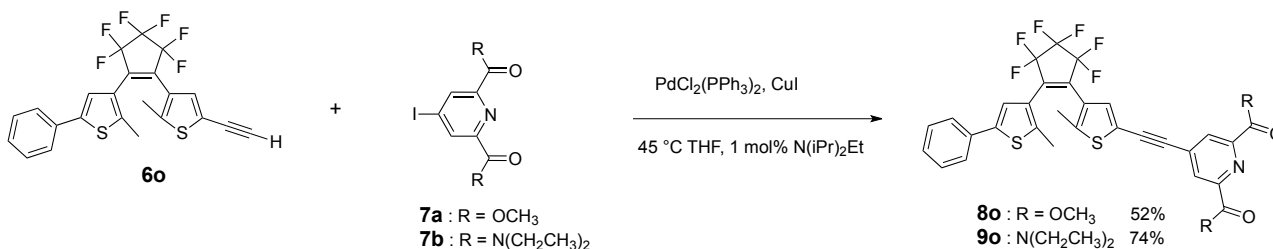


Schéma 6 : Couplage entre une unité DTE portant une fonction alcyne libre et un ligand de type 2,6-dicarboxypyridine

2.3. SYNTHÈSE DE COMPLEXES D'YTTERBIUM

De manière à préparer un complexe d'ytterbium, possédant une unité photochrome de type DTE dans son environnement, le ligand **9o** a été mis en réaction avec un équivalent du complexe **10** ($\text{Yb}(\text{TTA})_3, 2 \text{H}_2\text{O}$), tel que représenté Schéma 7. Les deux molécules d'eau de l'environnement de du centre d'ytterbium ont été substituées par **9o**.

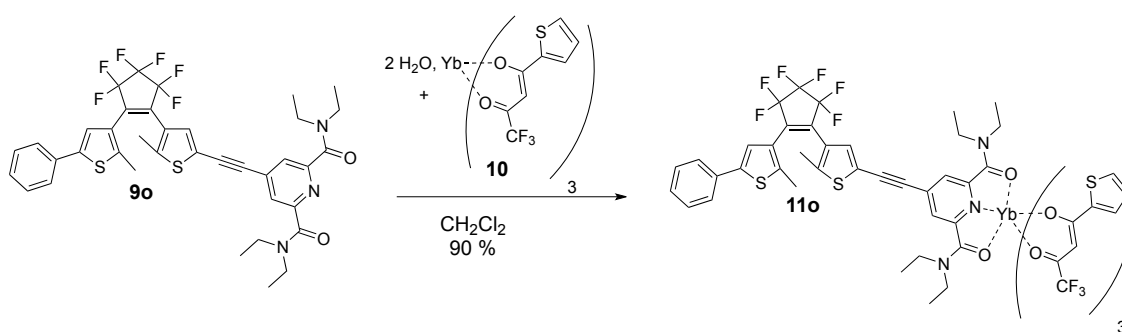


Schéma 7 : Réaction entre le complexe d'ytterbium et le ligand **9o**

L'ion ytterbium étant de nature paramagnétique, les signaux des protons de **11o**, qui sont observés sur son spectre RMN ^1H , se trouvent élargis et déplacés comparativement à ceux du ligand seul (Figure 9). Ces modifications spectrales ont déjà été observées lors de la formation de complexes d'ytterbium comportant des ligands de nature proche.²³ De manière remarquable, le spectre RMN ^1H de **11o** ne présente plus aucun des signaux des protons du ligand photochrome initial. Quelques signaux du complexe formé ont pu être attribués à l'aide d'intégrations réalisées sur le spectre RMN et au travers d'une comparaison avec des systèmes proches (Tableau 1).²³ Ainsi les signaux des protons du groupement 2,6-bis(diéthylcarbamoyl)pyridine ont pu être reliés au signal situé à $\delta = 8.37$ ppm. Les signaux relatifs à l'unité DTE ont été relevés à $\delta = 7.75$ ppm (H_{DTE}), $\delta = 7.68$ ppm (H_{DTE}) et $\delta = 2.61$ ppm (CH_3_{DTE}). Les protons du cycle phényle situé à l'extrémité de l'unité DTE ont été assignés aux multiplets situés entre $\delta = 7.16$ et 6.80 ppm. Les signaux situés à $\delta = 7.24$, 6.80 et 4.68 ppm ont été attribués aux protons des cycles thiophènes des ligands TTA. Les signaux des protons des groupements diéthylamine sont vraisemblablement situés à $\delta = 3.06$ et 1.26 ppm, mais l'intégration de ces signaux n'étant pas cohérente avec le nombre de protons attendus, nous ne pouvons pas l'affirmer avec exactitude. Enfin, le proton situé sur les ligands acétylacétonate a également été relevé à $\delta = -15.07$ ppm.

Une complexation de même type sera réalisée ultérieurement avec le ligand **8o**.

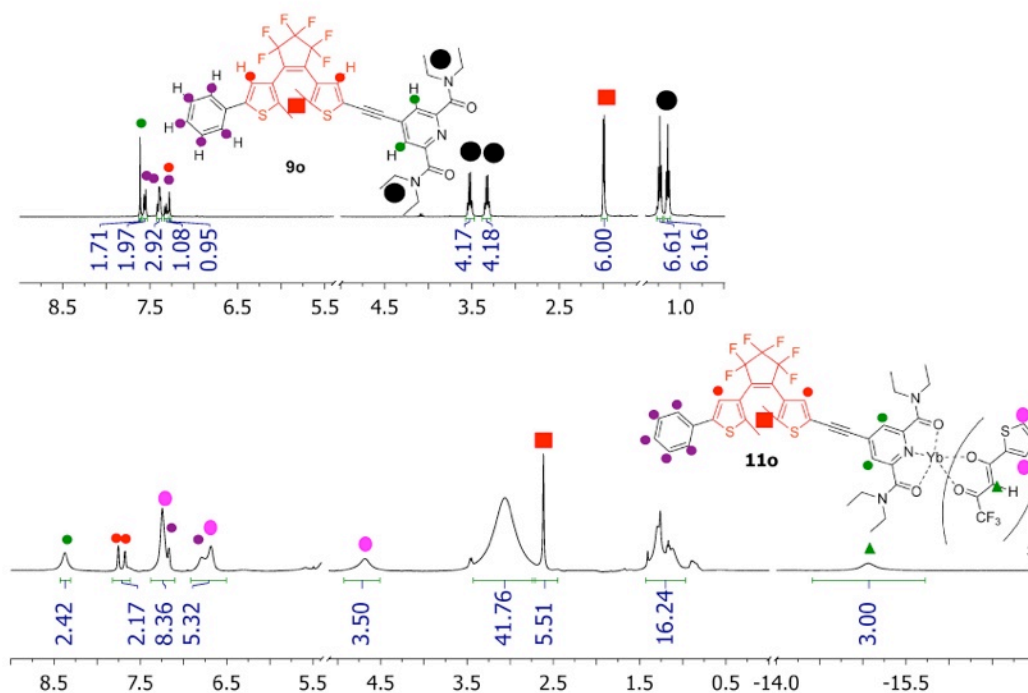


Figure 9 : Spectre RMN ^1H de 11o et 9o (sélections) obtenus dans le CD_2Cl_2

	RMN ^1H : δ (ppm)
9o	7.61 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 7.57-7.28 (H_{DTE}), 3.53 (NCH_2), 3.33 (NCH_2), 2.00 (CH_3_{DTE}), 1.99 (CH_3_{DTE}), 1.23 (NCH_2CH_3), 1.14 (NCH_2CH_3)
11o	8.37 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 7.75 (H_{DTE}), 7.68 (H_{DTE}), 7.24 (thiényl $_{\text{TTA}}$), 7.16-6.68 (C_6H_5), 6.80 (thiényl $_{\text{TTA}}$), 4.68 (thiényl $_{\text{TTA}}$), 3.06, 2.61 (CH_3_{DTE}), 1.26, -15.06 (CH_{TTA})

Tableau 1 : Données RMN ^1H dans le CD_2Cl_2 relevées pour les composés 9o et 11o

3. ÉTUDES DE PHOTOISOMÉRISATION DU LIGAND ORGANIQUE

Après la préparation et la caractérisation par spectroscopie RMN ^1H des ligands 8o et 9o, leur comportement photochrome a été étudié.

3.1. ETUDE DE PHOTOISOMÉRISATION DE 8o SUIVIE PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION UV-VISIBLE

Le spectre d'absorption UV-visible du composé 8o (courbe rouge, Figure 10), réalisé en solution dans le dichlorométhane, a été étudié de manière à évaluer la longueur d'onde des irradiations lu-

mineuses qui pourront induire une cyclisation de son unité DTE. Celui-ci présente une bande d'absorption large située entre $\lambda = 250$ nm et $\lambda = 370$ nm. Au sein de cette bande d'absorption, deux pics d'absorption peuvent être relevés à $\lambda_{\text{max}1} = 250$ nm et à $\lambda_{\text{max}2} = 350$ nm. Par analogie avec des études réalisées sur des systèmes proches, nous pouvons évaluer que les transitions impliquées au niveau de la première longueur d'onde maximum de **8o**, sont de type $\pi \rightarrow \pi^*$ et sont certainement localisées sur l'unité DTE.³⁷ De façon semblable avec l'étude du premier maximum d'absorption, nous pouvons énoncer que les transitions impliquées au niveau de la seconde longueur d'onde d'absorption ($\lambda_{\text{max}2} = 350$ nm) sont, quant à elles, certainement aussi de type $\pi \rightarrow \pi^*$ et localisée sur l'unité DTE et le centre pyridinedicarboxylate.³¹ En effet, celles-ci sont probablement relatives à un transfert de charge s'opérant entre ces deux parties de la molécule et dirigé du centre 2,6-bis(diéthylcarbamoyl)pyridine vers le cycle thiophène relié de l'unité DTE.

L'étude du spectre de **8o** en solution permet donc d'envisager que des irradiations lumineuses appliquées à ce composé entre $\lambda = 250$ et 375 nm, devraient permettre de sensibiliser l'unité DTE du composé, afin de permettre une cyclisation de celle-ci (Schéma 8). En effet, les deux transitions électroniques attribuées à ces deux maxima d'absorption impliquent l'unité DTE.

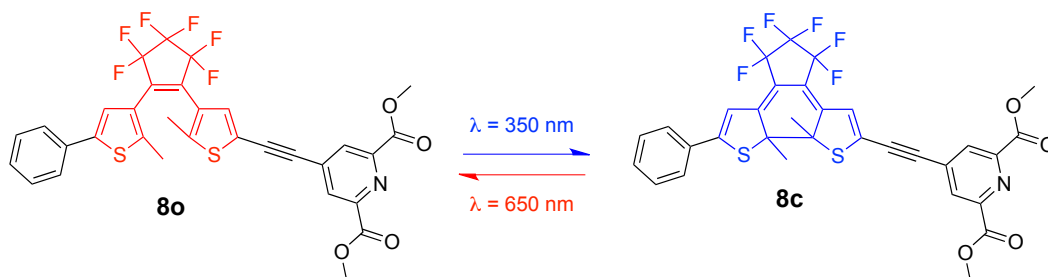


Schéma 8 : Représentation de la transformation attendue de **8o lors de l'étude de photoisomérisation**

Ainsi, lorsque la solution contenant **8o** est irradiée avec de la lumière ultraviolette ($\lambda = 350$ nm), le spectre d'absorption UV-visible de celle-ci subit des modifications relatives à une cyclisation de l'unité DTE du composé (courbe bleue, Figure 10). Tout d'abord, les deux premiers maximums d'absorption disparaissent, au profit de trois nouvelles bandes. Les deux premiers nouveaux maximums d'absorption situés à $\lambda = 316$ et 385 nm, sont probablement relatifs à des transferts de charges se produisant entre l'unité DTE et le site pyridinedicarboxylate du composé.³¹ La troisième large bande d'absorption située dans le visible, dont la longueur d'onde maximum est localisée à $\lambda_{\text{max}} = 611$ nm, est relative à des transitions électroniques de type $\pi \rightarrow \pi^*$, dont la densité électronique est localisée sur les unités DTE cyclisées de la nouvelle espèce formée. Enfin la solution conte-

nant **8o** peut être décolorée lors d'irradiations avec de la lumière visible ($\lambda = 650$ nm). Ce processus permet de retrouver quantitativement le spectre initial du composé.

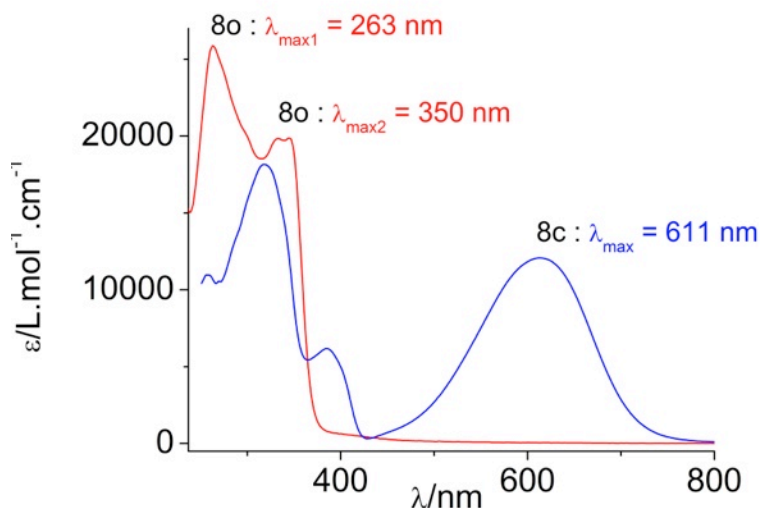


Figure 10 : Spectres d'absorptions UV-visible dans le toluène, $[c] \approx 5 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ de **8o** (courbe rouge), de l'espèce obtenue après irradiation à $\lambda = 350$ nm de **8o** durant 40 minutes (courbe bleue)

Les valeurs de coefficients d'extinction molaire de **8c** reportées dans le Tableau 2 sont indiquées en faisant l'hypothèse que la réaction de cyclisation est totale.

	UV-visible : λ_{max} en nm (ϵ en L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
8o	263 (25900), 350 (9000), 384 (6180)
8c	316 (18165), 385 (6175), 614 (12071)

Tableau 2 : Données d'absorptions UV-visibles en solution dans le CH₂Cl₂, $[c] \approx 5 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ relevées lors d'études de photoisomérisations de **8o**

3.2. ETUDE DE PHOTOISOMÉRISATION DE **9o** SUIVIE PAR SPECTROSCOPIES D'ABSORPTIONS UV-VISIBLE ET RMN ¹H

De façon analogue à **8o**, le spectre d'absorption de **9o** a été réalisé en solution dans le dichlorométhane, de manière à évaluer la gamme des irradiations lumineuses nécessaires pour induire une cyclisation de l'unité DTE ouverte du composé (courbe rouge, Figure 11). Celui-ci présente, de façon semblable à **8o**, une large bande d'absorption située entre 250 et 375 nm avec deux longueurs d'on-

des maximales d'absorptions situées à $\lambda_{\text{max}} = 273$ et 318 nm. Ces bandes présentent probablement les mêmes contributions orbitales que celles de **8o**.

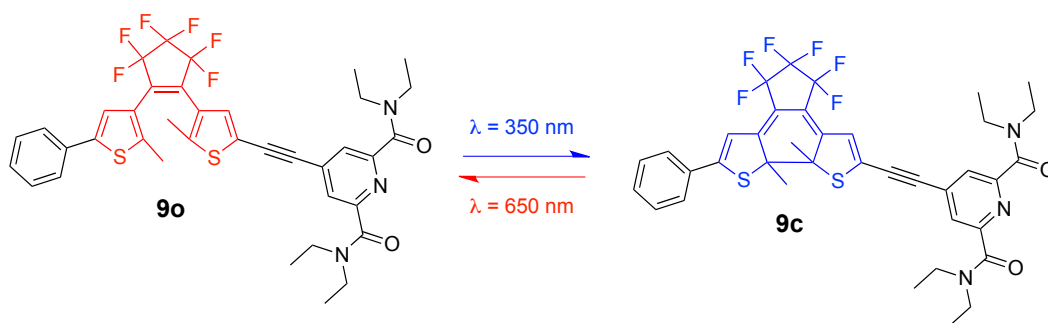


Schéma 9 : Représentation de la transformation attendue de **9o lors de l'étude de photoisomérisation**

Des irradiations de la solution avec de la lumière UV induisent, de façon semblable à **8o**, la disparition des longueurs d'ondes maximums situées entre 250 et 375 nm, au profit de nouvelles bandes (Schéma 9, courbe bleue, Figure 11). En effet, deux nouvelles bandes aux longueurs d'ondes d'absorptions maximales situées à $\lambda_{\text{max}} = 318$ et 383 nm apparaissent, de même qu'une large bande dans le visible à $\lambda_{\text{max}} = 610$ nm, significative de la cyclisation de l'unité DTE de **9o**.

Afin d'évaluer le taux de conversion de la réaction de cyclisation de **9o**, la photoisomérisation de cette espèce a été suivie par spectroscopie RMN ^1H (Figure 12). Ainsi, ont été suivis l'évolution des déplacements chimiques des protons des groupements méthyles, ainsi que les protons aromatiques de l'unité DTE lors d'irradiations du composé avec de la lumière UV. À l'issue de la réaction (état photo-stationnaire), le spectre du composé formé a révélé la disparition des signaux des groupements méthyles de **9o** à $\delta = 1.99$ et 1.98 ppm, ainsi que ceux des protons aromatiques à $\delta = 7.39$ et 7.28 ppm. De façon concomitante, sont apparus des signaux à $\delta = 2.21$ et 2.20 ppm, ainsi qu'à $\delta = 6.71$ et 6.58 ppm, caractéristiques de la formation de l'espèce **9c** possédant une unité DTE cyclisée.

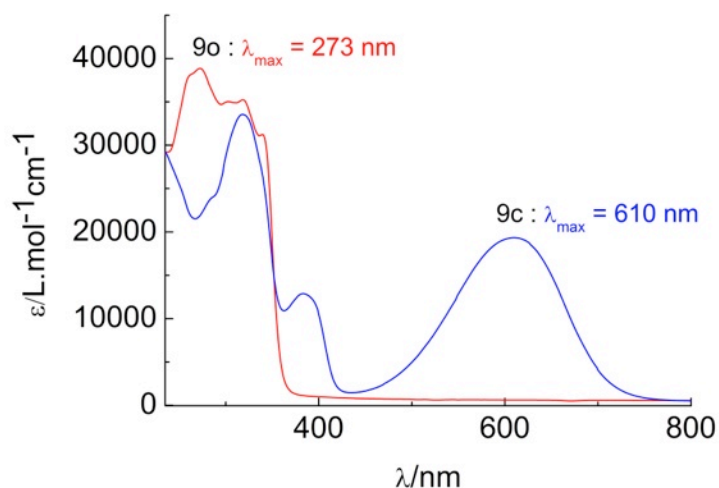


Figure 11 : Spectres d'absorptions UV-visible dans le toluène, $[c] \approx 5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de **9o** (courbe rouge), et de l'espèce obtenue après irradiation à $\lambda = 350 \text{ nm}$ de **9o** durant 40 minutes (courbe bleue)

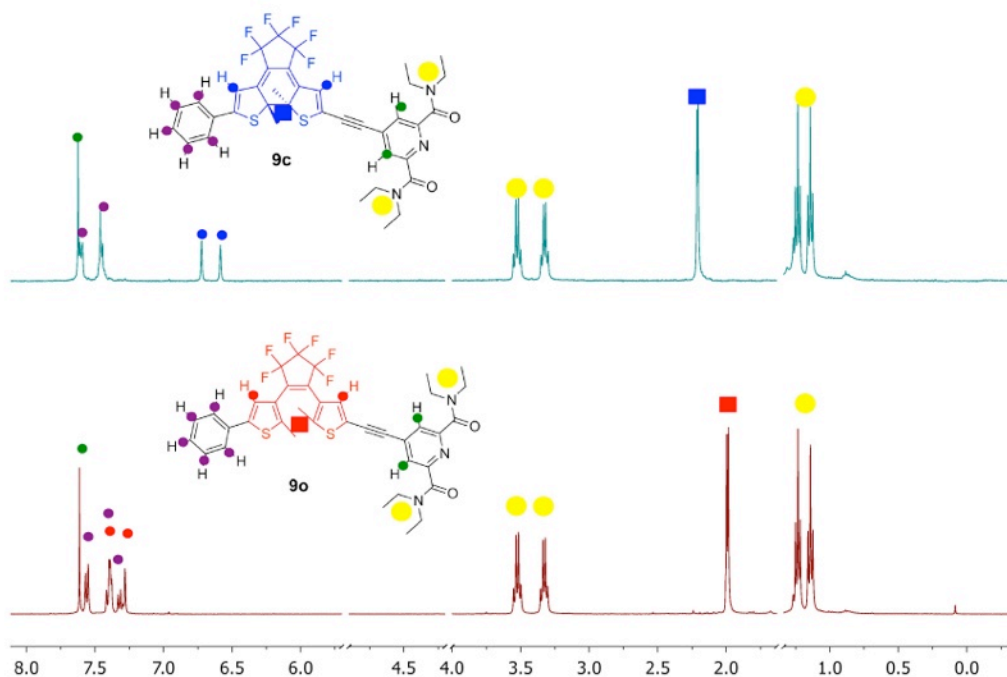


Figure 12 : Sélections de zones de spectres RMN ^1H réalisés lors de l'étude de photoisomérisation de **9o** vers **9c** dans le CD_2Cl_2

Ainsi, les études de photoisomérisation de **9o**, réalisées lors d'irradiations à l'aide de lumière UV et suivies par spectroscopies d'absorption UV-visible et RMN ^1H (Figure 11 et 12, Tableau 3), témoignent de la conversion totale de **9o** vers **9c**. La réaction inverse (**9c** vers **9o**) est ensuite obtenue, de façon semblable à **8o**, lors d'irradiations avec de la lumière visible ($\lambda = 650 \text{ nm}$).

	UV-visible : λ_{\max} en nm (ϵ en L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	RMN ¹ H : δ (ppm)	
		CH (DTE)	CH ₃
9o	273 (38900), 318 (35200), 339 (31200)	7.39, 7.28	1.99, 1.98
9c	281 (23400), 318 (33500), 383 (12900), 611 (19336)	6.72, 6.58	2.21, 2.20

Tableau 3 : Données d'absorptions UV-visibles en solution dans le CH₂Cl₂, [c] \approx 5 x 10⁻⁵ mol.L⁻¹ et RMN ¹H dans le CD₂Cl₂ relevées lors d'études de photoisomérisations de 9o

3.3. ÉTUDES SPECTROSCOPIQUES DE LA COMPLEXATION DE 11o

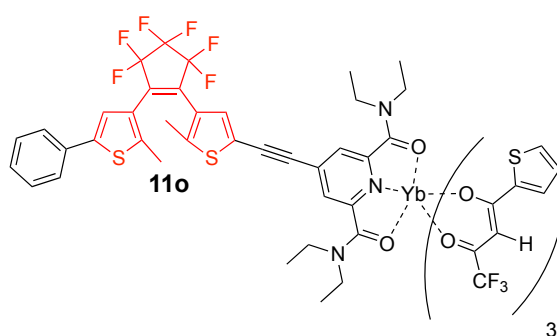


Schéma 10 : Composé 11o préparé après complexation de 9o avec un ion ytterbium

Le spectre d'absorption de **11o** a également été enregistré (courbe rouge, Figure 13). Celui-ci présente une absorption située entre $\lambda = 250$ nm et 390 nm, avec deux longueurs d'ondes d'absorptions maximales situées à $\lambda_{\max 1} = 276$ nm et $\lambda_{\max 2} = 340$ nm. Celles-ci peuvent être associées aux ligands TTA et au ligand photochrome, par comparaison avec les précurseurs Yb(TTA)₃, 2 H₂O ($\lambda_{\max} = 340$ nm, courbe verte, Figure 13), et **9o** ($\lambda_{\max} = 273$ nm, 318 nm et 339 nm, courbe noire, Figure 13).

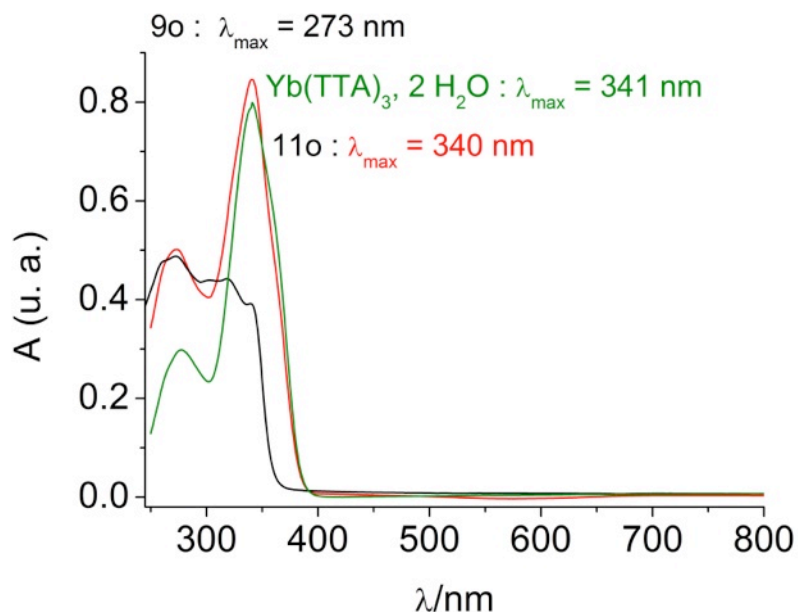


Figure 13 : spectres d'absorptions UV-visible dans le CH₂Cl₂, [c] $\approx 5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de **9o** (courbe noire), de Yb(TTA)₃ (courbe verte), de **11o** (courbe rouge)

Ainsi, nous pouvons envisager qu'une cyclisation de l'unité photochrome du complexe **11o** pourra être engendrée par des irradiations lumineuses ultraviolettes (entre $\lambda = 270 \text{ nm}$ et 340 nm). Dans ce cas, l'excitation du centre ytterbium, générée par une irradiation à 350 nm (centrée sur les ligands TTA), devrait être piégée par le niveau de plus basse énergie de l'unité DTE cyclisée du système.

	UV-visible, λ_{max} en nm
9o	273, 318, 339
Yb(TTA)₃, 2 H₂O	341
11o	276, 340

Tableau 4 : Données d'absorptions UV-visibles en solution dans le CH₂Cl₂, [c] $\approx 5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, relevées pour les composés **9o**, Yb(TTA)₃, 2H₂O et **11o**

4. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Nous avons élaboré et mis au point deux ligands photochromes **8o** et **9o**, possédant un site de chélation pour des ions lanthanides, qui ont montré une cyclisation totale et réversible de leur unité photochrome lors d'irradiations lumineuses. Un complexe de lanthanide a ensuite été élaboré afin d'évaluer la stabilité en solution et le potentiel d'un tel édifice pour commuter la luminescence.

Des études futures de photoisomérisation de **11o**, suivies par spectroscopies d'absorption UV-visible et RMN ^1H devraient permettre d'étudier la formation et la stabilité de l'espèce **11c**. Des études de mesure de la luminescence de **11o** seront également réalisées, de façon à évaluer les propriétés d'émission du complexe. La luminescence du composé **11c** sera également mesurée, de façon à observer un éventuel piégeage de l'émission de l'ion lanthanide via l'unité photochrome cyclisée. Un complexe **12o**, sera préparé à partir de **8o**. Il pourra permettre de comparer la stabilité du complexe formé avec un ligand de type diméthyl-2,6-pyridine-dicarboxylate, vis à vis de celui de **9o**.

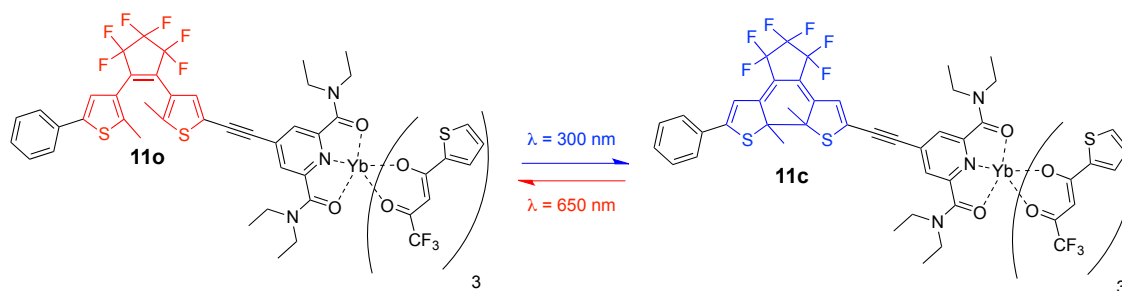


Schéma 11 : Représentation de la transformation attendue de **11o** lors de l'étude de photoisomérisation

À la suite des études photo-physiques réalisées sur **11o** et **11c**, le composé représenté Schéma 12 et décrit dans l'introduction sera préparé et étudié. Il pourra permettre de mettre en jeu deux processus de commutations de la luminescence d'un ion lanthanide.

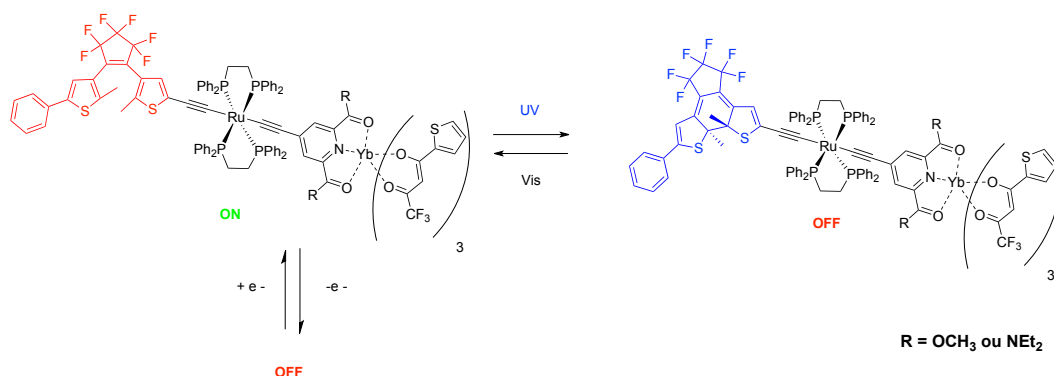


Schéma 12 : Représentation d'un complexe possédant une unité DTE, un centre acétylure de ruthénium et un ion ytterbium coordonné à un ligand de type 2,6-dicarboxypyridine

Références bibliographiques

- (1) Bünzli, J.-C. G. *Acc. Chem. Res.* **2005**, 39, 53.
- (2) Maas, H.; Currao, A.; Calzaferri, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2495.
- (3) Namy, J. L.; Girard, P.; Kagan, H. B. *Nouv. J. Chim.* **1977**, 1, 5.
- (4) Girard, P.; Namy, J. L.; Kagan, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2693.
- (5) Aspinall, H. C. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1807.
- (6) Shibasaki, M.; Yoshikawa, N. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2187.
- (7) Inanaga, J.; Furuno, H.; Hayano, T. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2211.
- (8) Norel, L.; Bernot, K.; Feng, M.; Roisnel, T.; Caneschi, A.; Sessoli, R.; Rigaut, S. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 3948.
- (9) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.-y.; Kaizu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8694.
- (10) Sessoli, R.; Powell, A. K. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 2328.
- (11) Komiyama, M.; Shiiba, T.; Kodama, T.; Takeda, N.; Sumaoka, J.; Yashiro, M. *Chem. Lett.* **1994**, 23, 1025.
- (12) Takasaki, B. K.; Chin, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1121.
- (13) Komiyama, M.; Takeda, N.; Takahashi, Y.; Uchida, H.; Shiiba, T.; Kodama, T.; Yashiro, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1995**, 269.
- (14) Matsumura, K.; Komiyama, M. *J. Biochem.* **1997**, 122, 387.
- (15) Gudgin Dickson, E. F.; Pollak, A.; Diamandis, E. P. *J. Photochem. Photobiol. B: Biology* **1995**, 27, 3.
- (16) Yam, V. W.-W.; Lo, K. K.-W. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 184, 157.
- (17) Parker, D.; Williams, J. A. G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3613.
- (18) Bünzli, J.-C. G.; Piguet, C. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 1048.
- (19) Ward, M. D. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 1663.
- (20) Wu, R.; Su, Q. *J. Mol. Struct.* **2001**, 559, 195.
- (21) Andrews, M.; Jones, J. E.; Harding, L. P.; Pope, S. J. A. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 206.
- (22) Gunnlaugsson, T.; Leonard, J. P. *Chem. Commun.* **2005**, 3114.
- (23) Di Piazza, E.; Norel, L.; Costuas, K.; Bourdolle, A.; Maury, O.; Rigaut, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 6174.
- (24) Tropiano, M.; Kilah, N. L.; Morten, M.; Rahman, H.; Davis, J. J.; Beer, P. D.; Faulkner, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 11847.
- (25) Machitani, K.; Nakahara, Y.; Kimura, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, 82, 472.
- (26) Nakagawa, T.; Hasegawa, Y.; Kawai, T. *Chem. Commun.* **2009**, 5630.
- (27) Nakagawa, T.; Hasegawa, Y.; Kawai, T. *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 5096.
- (28) Nakagawa, T.; Atsumi, K.; Nakashima, T.; Hasegawa, Y.; Kawai, T. *Chem. Lett.* **2007**, 36, 372.
- (29) Hasegawa, Y.; Nakagawa, T.; Kawai, T. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 2643.
- (30) Renaud, F.; Piguet, C.; Bernardinelli, G.; Bünzli, J.-C. G.; Hopfgartner, G. *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1646.
- (31) Picot, A.; Malvolti, F.; Le Guennic, B.; Baldeck, P. L.; Williams, J. A. G.; Andraud, C.; Maury, O. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 2659.
- (32) D'Aléo, A.; Picot, A.; Beeby, A.; Gareth Williams, J. A.; Le Guennic, B.; Andraud, C.; Maury, O. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 10258.

- (33) D'Aléo, A.; Picot, A.; Baldeck, P. L.; Andraud, C.; Maury, O. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10269.
- (34) Roberts, M. N.; Nagle, J. K.; Finden, J. G.; Branda, N. R.; Wolf, M. O. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 19.
- (35) Moriyama, Y.; Matsuda, K.; Tanifuji, N.; Irie, S.; Irie, M. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3315.
- (36) Irie, M.; Lifka, T.; Kobatake, S.; Kato, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4871.
- (37) Patel, P. D.; Masunov, A. E. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 8409.

CHAPITRE 4 :
SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMI-
QUE DE FILS MOLÉCULAIRES DE RUTHÉNIUM À
LIGANDS RICHES EN CARBONE
POUR DES MESURES DE CONDUCTIVITÉ

1. INTRODUCTION

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, la conductivité de molécules organiques ainsi que l'effet de leurs nature et longueur sur ce processus dans divers dispositifs ont été largement étudiés afin d'essayer d'en comprendre l'origine et le fonctionnement.¹⁻⁵ En particulier, une augmentation de la longueur des fils moléculaires entraîne le plus souvent un changement des mécanismes de conduction dans les dispositifs de mesures. Le mécanisme de transfert électronique se caractérise par deux cas limites : un mécanisme par effet tunnel, i.e. de passage direct d'électrons d'une électrode de mesure à l'autre, au travers des fils moléculaires, ou un processus dit de "hopping". Ce dernier implique l'injection de charges au sein des fils moléculaires lors du processus (oxydation ou réduction).

Par ailleurs, l'insertion de centres redox, tels que des métaux dans des fils moléculaires peut permettre de favoriser l'injection de charges, en raison de leur faible potentiel d'oxydation. Un effet appelé "blocage de Coulomb" se traduisant par une marche dans les courbes I-V est parfois observé. Celui correspond à un "saut" des charges traversant le fils moléculaire, de l'électrode à la molécule et de la molécule à l'autre électrode.⁶⁻⁸ En ce sens, quelques fils moléculaires incorporant des centres redox métalliques ont été préparés et analysés.⁹⁻¹²

Dans cette optique de préparation de fils moléculaires possédant des centres métalliques, les composés à base de ruthénium représentés Figure 1 ont été élaborés au laboratoire.¹³ Deux séries de complexes comportant un, deux et trois centres de ruthénium ont ainsi été préparés. Ces complexes possèdent deux fonctions d'accroche de type thiol, qui permettent une attache à une surface d'or lors de la préparation de monocouches auto-assemblées (SAMs), ainsi qu'une résistance de contact faible avec la surface métallique. La conductivité de ces mono-couches a ainsi été mesurée avec un microscope à force atomique (AFM, Figure 1). Une des deux séries de complexes possède une courte chaîne isolante de type alkyle (**1a**, **2a**, **3a**) entre les connecteurs et le chemin conjugué, alors que la seconde possède une chaîne isolante plus longue (**1b**, **2b**, **3b**). Les mesures de conductivité de ces systèmes ont révélé des mécanismes différents entre les deux séries de composés. Un mécanisme de tunneling direct a été observé pour dispositifs contenant les composés **1-3a** et **1b**. Ceux-ci ne favorisent, en effet, pas l'injection de charges dans les fils moléculaires, du fait de la chaîne alkyle faiblement isolante qu'il possèdent (**1-3a**) ou de leur faible taille (**1b**). En revanche, les dispositifs contenant **2b** et **3b** ont permis d'observer une injection de charges à basse température, au travers d'un phénomène de "hopping".

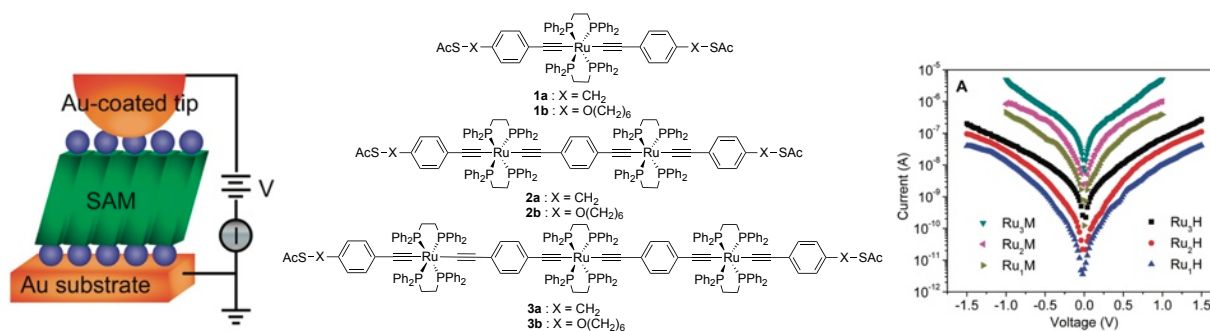


Figure 1 : Fils moléculaires de type acétylure de ruthénium à ligand riche en carbone pour des mesures de conductivité.¹³

Un nouveau type de complexes à ligands riches en carbone, développés au laboratoire, en collaboration avec l'équipe du Prof. Rainer Winter à Konstanz pourrait s'avérer être intéressant pour l'élaboration de fils moléculaires similaires,^{14,15} dont la conductivité pourrait être mesurée au sein de dispositifs formant des jonctions moléculaires. Deux complexes bimétalliques incluant un pont organique de type éthylnylvinylphénylène ont tout d'abord été mis au point et leurs propriétés de délocalisations électroniques ont été étudiées en solution (Figure 2).¹⁵ Au travers des différentes études de voltampérométries cyclique (CV), de spectroélectrochimie suivies par absorptions UV-visible et IR, ainsi que de résonance paramagnétique nucléaire (RPE), il a été démontré une forte implication du pont organique dans les différents processus d'oxydation des composés, plus importante que dans le cas des acétylures de ruthénium.

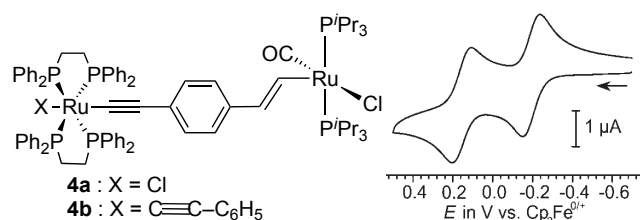


Figure 2 : Complexes bimétalliques de ruthénium incluant un pont éthylnylvinylphénylène (gauche) et le voltammogramme associé de 4b (droite).¹⁵

Dans un deuxième temps, deux autres complexes trimétalliques plus étendus (**5a** et **5b**), représentés Figure 3, possédant deux bras à ponts éthylnylvinylphénylènes ont été préparés.¹⁴ Le composé comportant des fonctions méthoxy sur les ponts organiques a montré jusqu'à quatre systèmes redox réversibles. Les mêmes études physico-chimiques utilisées pour caractériser **4a** et **4b** ont aussi permis de mettre en évidence une large contribution des ponts organiques dans les processus d'oxydation de ces complexes. La première est plus particulièrement délocalisée sur la partie centrale du com-

plexe. Ces résultats démontrent une nouvelle fois que les processus redox observables pour ces composés n'impliquent pas uniquement leurs trois centres métalliques. Ainsi, ce type de système peut s'avérer intéressant pour favoriser le mécanisme de blocage de Coulomb sur la partie centrale du complexe lors d'une oxydation.

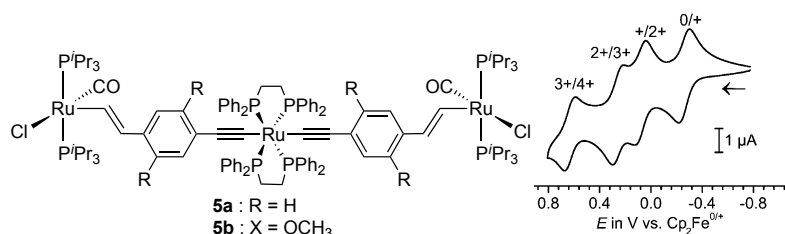


Figure 3 : Complexes trimétalliques de ruthénium à ponts éthynylvinylphénylènes (gauche) et le voltammogramme associé de 5a (droite).¹⁴

D'autre part, avec les composés **6** et **7** mis au point par l'équipe du Prof. Winter il a été étudié la possibilité d'une communication électronique entre deux centres ruthénium séparés par des ponts organique de type vinylbenzoate et vinylpyridine (Figure 4).¹⁶ En effet, des complexes à ligands vinylphénylène portant des groupements de type triphénylphosphine ont montré leur capacité à coordiner des ligands portant des doublets électroniques pauvres en électron, de type carbonyle ou pyridine, pour former de nouveaux complexes.¹⁷ Des ligands benzoates ont eux montré leurs bonnes aptitudes pour extraire un chlore de l'environnement de composés de ruthénium portant des groupements triisopropylphosphines.¹⁶ Cependant, dans l'exemple qui nous intéresse, la connexion entre les deux centres ruthénium via une fonction pyridine ou benzoate semble démontrer de faibles aptitudes à promouvoir un transfert d'électron. Ce type de ponts (pyridine ou benzoate) qui sera présent dans les systèmes de mesure de conductivité que nous projetons de réaliser devraient permettre d'isoler un peu plus la molécule des électrodes et de favoriser un mécanisme de blocage de Coulomb (vide infra).

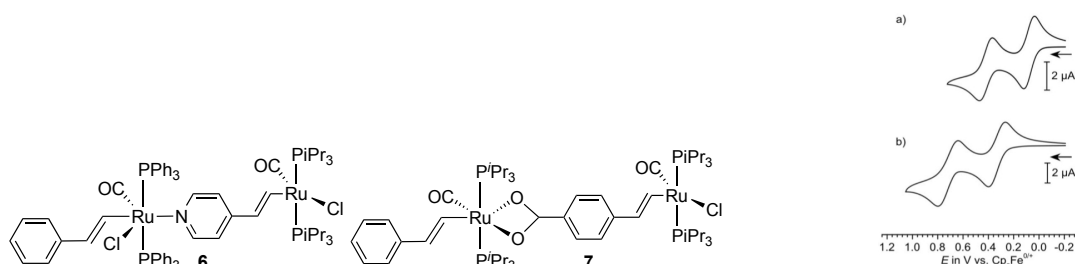


Figure 4 : Complexes bimétalliques de ruthénium à pont pyridine ou carboxylate, ainsi que leurs voltampérommes respectifs a) composé 6 et b) composé 7.¹⁶

Ainsi, dans l'optique de réaliser des mesures de conductivité de complexes possédant des propriétés de délocalisation électroniques semblables à **5a** et **5b**, deux familles de composés ont été envisagées (Schéma 1). Un complexe monométallique, un bimétallique et un trimétallique possèderaient des ligands de type *para*-thioacétylpyridine permettant une adaptation sur une surface d'or d'un système de mesure. Trois autres complexes semblables comporteraient quant à eux, des ligands de type *para*-thioacétylbenzoate. Ceux-ci devraient permettre, au travers des mauvaises capacités de communication électronique que ces types de ligands ont démontré, être des bons candidats pour l'observation de phénomènes de conductivité de type "blocage de Coulomb", lors de l'insertion de ces molécules dans des dispositifs de mesures. Trois autres complexes de type acétylures de ruthénium sont également envisagés afin d'établir une comparaison avec les composés possédant des ligands benzoate. Les tailles, les nombres de centres de ruthénium, ainsi que les structures différentes que possèdent ces composés devraient permettre de rationaliser les propriétés de conductivité.

Ces complexes seront dans un premier temps synthétisés et leurs propriétés seront étudiées en solution.

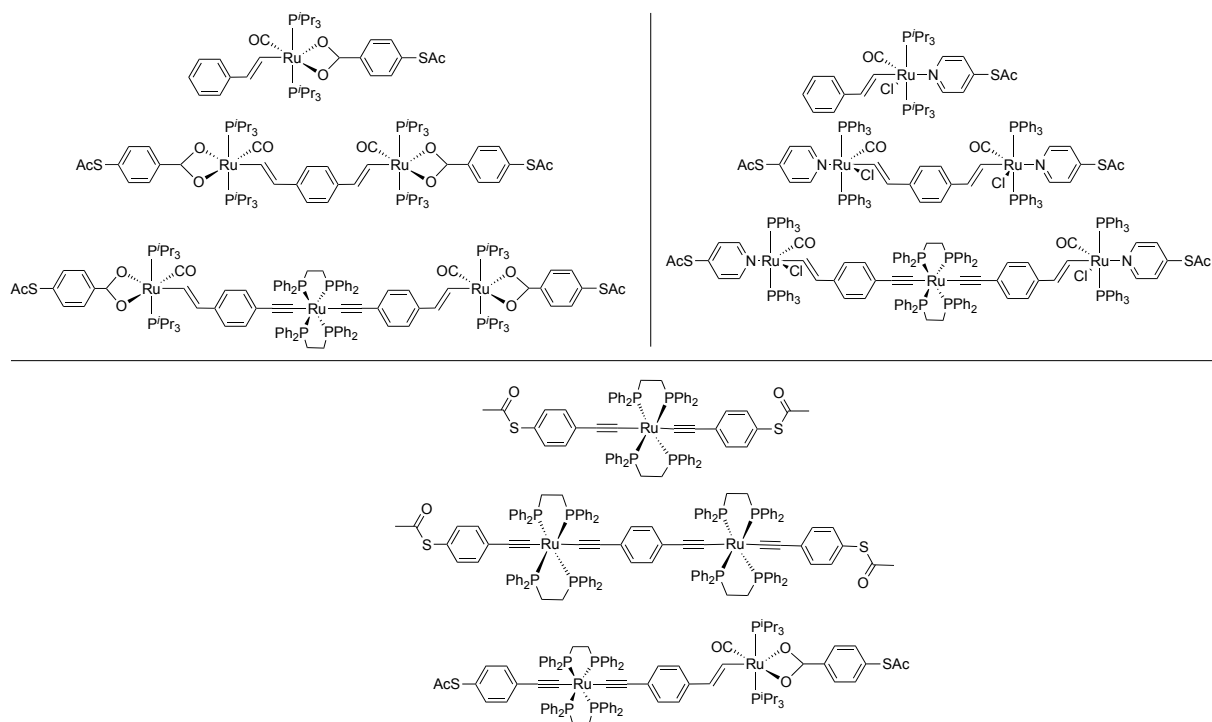


Schéma 1 : Fils moléculaires de ruthénium à pont éthynylvinylphénylène et possédant des ligands thioacétylpyridine ou thioacétylbenzoate envisagés

2. SYNTHÈSE DE FILS MOLÉCULAIRES DE RUTHÉNIUM

Nous allons, dans cette partie, détailler la préparation de différents complexes de ruthénium à ligands riches en carbone mentionnés plus tôt. Dans un premier temps, sera présentée la préparation de deux ligands de type acide *para*-thioacétylbenzoïque et *para*-thioacétylpyridine pour réaliser leur complexation à des complexes de ruthénium à ligands vinylphénylène. Dans un deuxième temps, sera présentée la synthèse des complexes cibles.

2.1. SYNTHÈSE DE FILS MOLÉCULAIRES À LIGANDS BENZOATE OU PYRIDINE

Cette partie a été réalisée avec Evelyn Wüttke à Constance, où j'ai séjourné un mois dans l'équipe du Prof. Winter.

2.1.1. Schéma rétrosynthétique

Nous avons envisagé l'emploi de deux familles de composés de ruthénium à ligand vinylphénylène préalablement étudiés et portant des phosphines différentes (triisopropylphosphine et triphénylphosphine), pour réaliser, après coordination avec des ligands de type acide carboxylique ou pyridine, des complexes portant des fonctions thioacétates (Schéma 2). Trois complexes de ruthénium portant des ligands de type triphénylphosphine pourront être formés après réaction de précurseurs représentés Schéma 3 avec la *para*-thioacétylpyridine. Trois autres complexes portant des ligands de type triisopropylphosphine pourront aussi être obtenus à partir des complexes représentés Schéma 4, après réaction avec l'acide *para*-thioacétylbenzoïque.

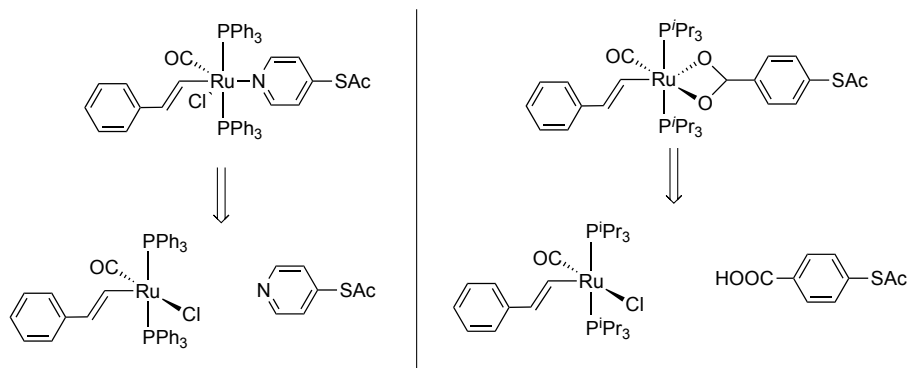


Schéma 2 : Schéma rétrosynthétique pour la formation des complexes portant des groupements pyridine ou benzoate

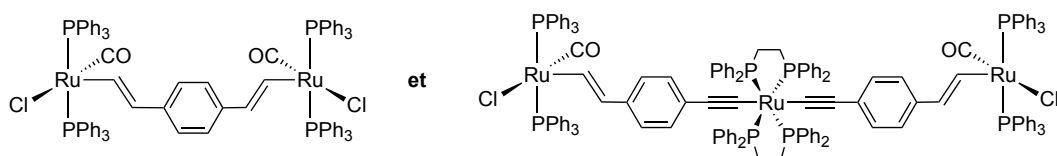


Schéma 3 : Représentation des deux précurseurs organométalliques possédant des groupements triphénylphosphine pour la réalisation de complexes à ligands pyridine

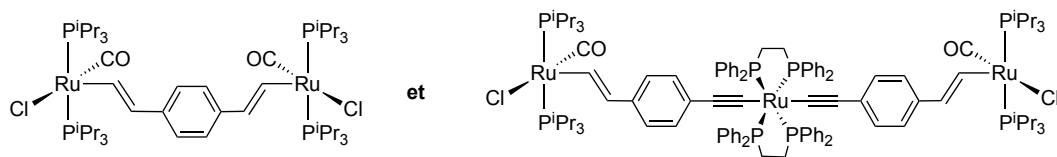
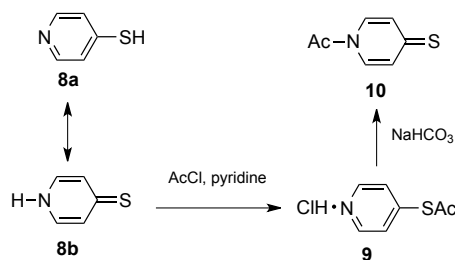


Schéma 4 : Représentation des deux précurseurs organométalliques possédant des groupements triisopropylphosphine pour la réalisation de complexes à ligands benzoates

2.1.2. Synthèse des précurseurs organiques

La réaction entre le *para*-mercaptopyridine **8a** et le chlorure d'acyle dans la pyridine ne permet de former le *para*-thioacétylpyridine attendu, mais le composé **10**. En effet, tel que l'ont décrit *Jordan et coll.* dans une étude d'acylation de la *para*-mercaptopyridine, le traitement du sel chloré **9** par une base induit une migration du groupement acétyle sur l'atome d'azote de la pyridine (Schéma 5).^{18,19}

Schéma 5 : Réaction entre le *para*-mercaptopyridine et le chlorure d'acyle dans la pyridine

Bien que la synthèse de ce ligand possédant un groupement pyridine et une fonction thioacétate n'ait pas été poursuivie, le ligand de type *p*-thioacetyl-*p*-phenylacétylènepyridine dont la préparation a été décrite par *Shashidhar et coll.*, et qui est représenté Schéma 6 pourrait permettre d'obtenir ce type de composé.²⁰ Les auteurs ont en effet décrit la réaction de couplage entre le *para*-pyridineacétylène et le *para*-iodophénylthioacétyle.

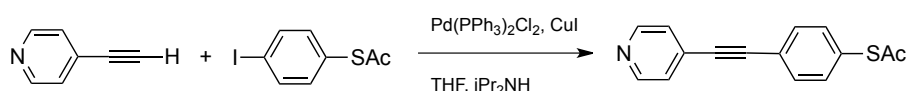
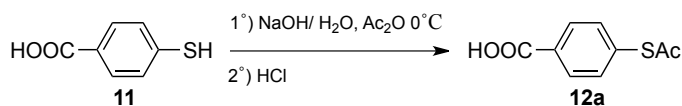


Schéma 6 : Réaction permettant de former un ligand à base pyridine portant une fonction thioacétate

En revanche, l'acide *para*-thioacétylbenzoïque a été aisément obtenu lors d'une réaction à 0°C dans l'eau, en présence de soude, lors de la réaction entre l'acide *para*-mercaptobenzoïque **11** et l'anhydride acétique, selon un mode opératoire décrit dans la littérature (Schéma 7).²¹ Après hydrolyse avec de l'acide chlorhydrique, entraînant une précipitation du composé, **12a** est formé. Celui-ci est caractérisé par spectroscopie RMN ¹H, avec la présence du signal à $\delta = 2.46$ ppm correspondant au déplacement chimique des protons du groupement méthyle de la fonction thioacétate.

Schéma 7 : Schéma de synthèse de l'acide *para*-thioacétylbenzoïque

Les complexes organométalliques préparés pour des mesures de conductivité seront tous préparés à partir de l'acide *para*-thioacétylbenzoïque **12a**. Pour cela, trois complexes à ligand vinylphénylène déjà décrits ont été utilisés.^{14,22,23}

2.1.3. Présentation de la synthèse de complexes de ruthénium à ligand divinylphénylène

Un complexe monométallique, et un complexe bimétallique de ruthénium, dont les synthèses sont connues,^{22,23} ont ensuite été préparés ou fournis par Evelyn Wüttke, membre de l'équipe du Prof Rainer Winter.

Le composé **15**,²² portant un ligand vinylbenzène orienté en configuration *trans*, est formé aisément dans une réaction entre le phénylacétylène **14** et le complexe de ruthénium **13** coordonné à deux triisopropylphosphine et un proton hydruire, tel que représenté Schéma 8.²⁴

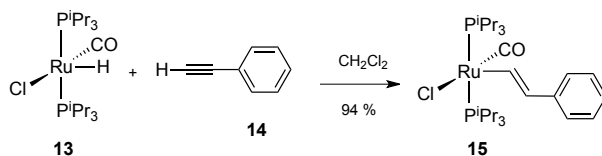


Schéma 8 : Synthèse d'un complexe monométallique de ruthénium à ligand vinylphénylène

Deux équivalents de l'hydruire de ruthénium **13** sont ensuite mis en réaction avec le diéthylbenzène **16** pour former le complexe bimétallique **17**, dans le dichlorométhane (Schéma 9).²³

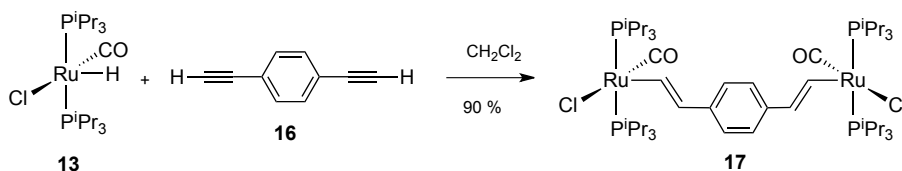


Schéma 9 : Synthèse d'un complexe bimétallique à pont *para*-divinylphénylène

Le complexe trimétallique **22** est quant à lui préparé en trois étapes réactionnelles (Schéma 10). Tout d'abord, l'acétylure de ruthénium **20** est préparé à partir de l'espèce *cis*-Ru(dppe)₂Cl₂,²⁵ en présence de sel non coordinant NaPF₆ et d'une base. Les groupements protecteurs des fonctions alcynes de **20** sont éliminés en présence de fluorure de tetrabutylammonium, dans le THF, pour former **21**.²⁶ Ce dernier est mis en réaction avec l'hydruire de ruthénium **13**, pour former **22**.¹⁴

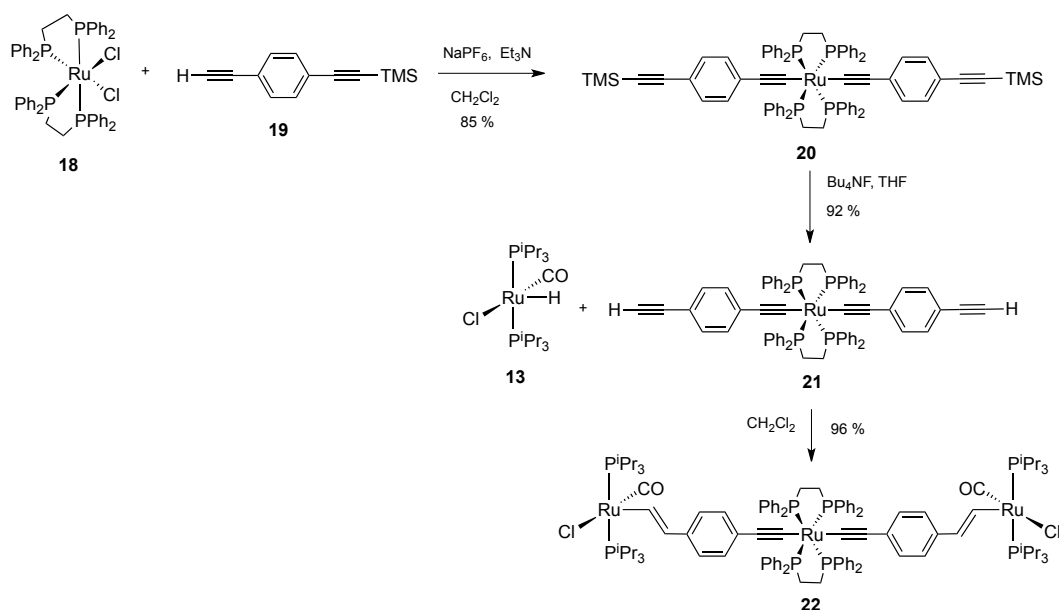


Schéma 10 : Schéma réactionnel de la formation du complexe trimétallique 22

2.1.4. Complexation de composés de ruthénium avec un ligand benzoate portant une fonction thioacétate

Afin de trouver les conditions réactionnelles les plus douces, qui permettront de préserver la fonction thioacétate du ligand **12a** d'un éventuel clivage, plusieurs réactions test ont été entreprises. Le complexe bimétallique **17** a été choisi pour celles-ci car il possède deux sites de coordination possibles avec un ligand de type benzoate. Dans un premier temps, l'acide benzoïque a été employé pour ces réactions menées dans le THF (Schéma 11). Plusieurs bases différentes ont ainsi été utilisées, en commençant par des bases très fortes, telles que le tert-butoxide de sodium, et le carbonate de césium pour enfin en utiliser une plus douce, le carbonate de potassium. Dans chaque cas, le complexe **23** se forme, au travers du changement de la couleur de la solution d'une couleur rougeâtre à jaune, indiquant la transformation du complexe **17** portant deux sites à 16 électrons en **23**, possédant deux sites à 18 électrons. La formation de ce dernier est observable en spectroscopie RMN ^{31}P avec la disparition du signal des groupements phosphines du composé de départ à $\delta = 51.6$ ppm et l'apparition d'un nouveau signal à $\delta = 51.0$ ppm. Par ailleurs, le déplacement de la bande de vibration des groupements carbonyles du composé de $\nu = 1910\text{ cm}^{-1}$ à $\nu = 1901\text{ cm}^{-1}$ est visible sur le spectre IR du nouveau complexe formé (Tableau 2).

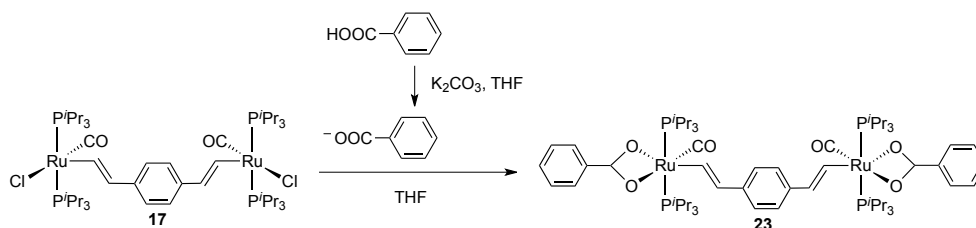


Schéma 11 : Réaction test conduite afin d'évaluer les conditions de formation de fils de ruthénium à ligands benzoate

Le carbonate de potassium, permettant de déprotonner l'acide benzoïque dans des conditions les moins dure, qui pourront prévenir d'un éventuel clivage de la fonction thioacétate, a ensuite été utilisé pour la formation du complexe monométallique **24** (Schéma 12). La formation de ce complexe a été confirmée en spectroscopie RMN ^{31}P avec le déplacement du signal des centres de phosphores du composé de $\delta = 51.8$ ppm à $\delta = 51.0$ ppm, ainsi qu'en spectroscopie RMN 1H avec l'apparition du signal des protons du groupement méthyle de la fonction thioacétate à $\delta = 1.77$ ppm. La spectroscopie IR a par ailleurs montrée un déplacement de la bande de vibration des groupements carbonyles du composé de $\nu = 1911$ cm^{-1} à $\nu = 1906$ cm^{-1} , ainsi que l'apparition de la bande de vibration du groupement carbonyle de la fonction thioacétate à $\nu = 1709$ cm^{-1} (Tableau 2).

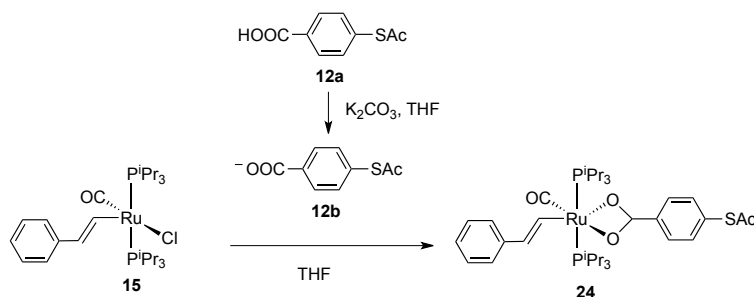


Schéma 12 : Conditions réactionnelles de la formation des complexes de ruthénium à ligands carboxylate portant une fonction thioacétate

Les mêmes conditions ont ensuite été utilisées pour la formation des composés bimétalliques **25** et trimétalliques **26**, représentés Schéma 13. Pour chaque composé, un déplacement chimique des centres de phosphore d'environ 1 ppm vers les champs plus forts a été observé en spectroscopie RMN ^{31}P après réaction, alors que la spectroscopie RMN 1H a révélé l'apparition du signal des protons du groupement méthyle de la fonction thioacétate à $\delta \approx 1.80$ ppm. Pour chaque composé, l'apparition de la bande de vibration des groupements carbonyle de leurs fonctions thioacétate a également été observée à $\nu \approx 1710$ cm^{-1} .

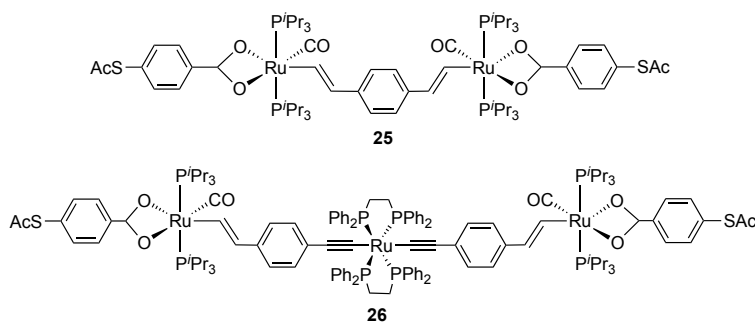


Schéma 13 : Représentation des produits formés lors des complexations avec des ligands benzoate

2.2. PRÉPARATION DE COMPLEXES DE RUTHÉNIUM ACÉTYLURE À FONCTION THIOACÉTATE

Les deux complexes de type acétylure de ruthénium possédant des fonctions thioacétate ont ensuite été préparés, afin de posséder des composés dont les propriétés de conductivité pourront être comparées à celles des composés portant les ligands benzoates.

2.2.1. Schéma rétrosynthétique

Les complexes cibles monométallique **29** et bimétallique **31** de type acétylure de ruthénium représentés Tableau 1 seront préparés à partir d'un complexe de type vinyldène **27** portant une fonction thioacétate. Le composé monométallique **29** sera élaboré lors de la réaction entre ce vinyldène et un ligand **28** portant une fonction alcyne libre et une fonction thioacétate,^{27,28} alors qu'un ligand de type diéthynylbenzène **30** sera utilisé pour former le complexe bimétallique **31** dans une réaction avec le même vinyldène.

Complexe monométallique	Complexe bimétallique
<p>Complex 29 is retrosynthetically broken down into vinylidene complex 27 and alkyne 28, or into a ruthenium chloride complex and alkyne 28.</p>	<p>Complex 31 is retrosynthetically broken down into a monometallic complex and alkyne 30, or into two vinylidene complexes and alkyne 30.</p>

Tableau 1 : Représentation des deux schémas rétrosynthétiques pour la formation des complexes de type acétylure de ruthénium portant des ligands thioacétates

2.2.2. Synthèse des complexes de ruthénium

Le complexe monométallique **29** est préparé lors de la réaction entre le vinylidène **27** et le ligand portant une fonction alcyne libre **28**,^{27,28} en présence d'un sel non coordinant et d'une base, dans des conditions classiques pour la formation de complexes acétylures (Schéma 14). Celui est caractérisé en spectroscopie RMN ³¹P avec la présence du signal à $\delta = 53.7$ ppm, caractéristique des quatre groupements phosphines des ligands dppe possédant un environnement identique (configuration *trans*). Le spectre RMN ¹H de ce composé a révélé la présence du signal des groupements méthyles du groupement thioacétate à $\delta = 2.40$ ppm (Figure 5). Des bandes de vibrations pour les acétylures de ruthénium à $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2056\text{ cm}^{-1}$ et les groupements carbonyle des fonctions thioacétate à $\nu(\text{C}\equiv\text{O}) = 1706\text{ cm}^{-1}$ sont également observées sur le spectre IR du composé (Tableau 2).

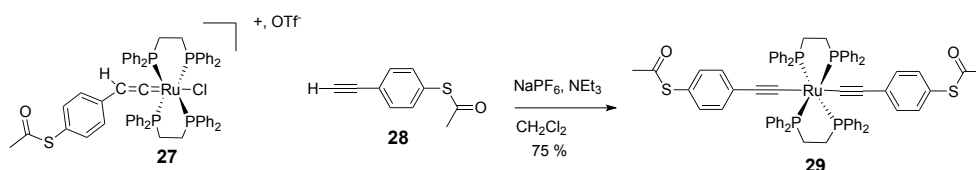
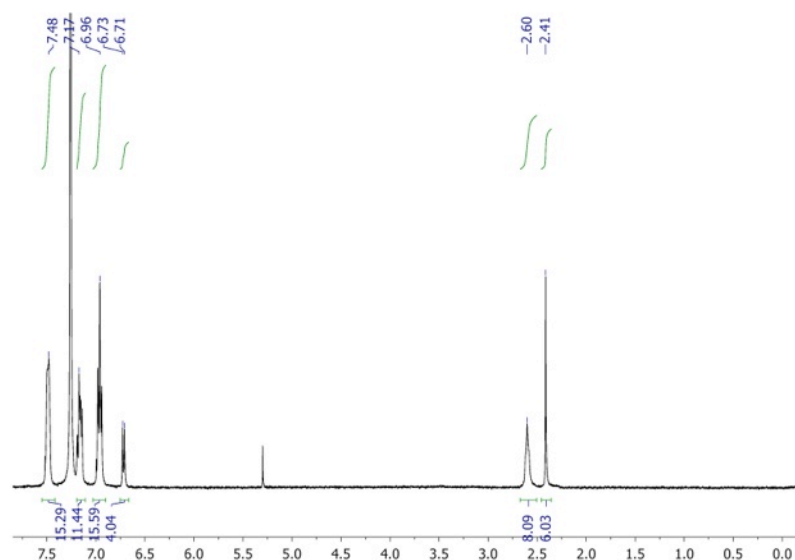


Schéma 14 : Synthèse du composé monométallique de ruthénium de type acétylure possédant des fonctions thioacétates

Figure 5 : Spectre RMN ^1H de **29** réalisé dans le CDCl_3

De la même manière que pour la formation du composé **29**, la réaction entre le complexe vinilydène **27** et le ligand *para*-diéthynylbenzène **30** en présence de sel non-coordinant et de base permet la formation du complexe bimétallique **31** (Schéma 15). La formation de ce dernier a été confirmée par la présence du signal des groupements phosphines des ligands dppe à $\delta = 53.6$ ppm, en spectroscopie RMN ^{31}P . De même, le signal relatif aux protons du groupement méthyle de la fonction thioacétate à $\delta = 2.42$ ppm a été observé sur le spectre RMN ^1H . Les bandes de vibrations des acétylures de ruthénium du composé à $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2058\text{ cm}^{-1}$ et des groupements carbonyles des fonctions thioacétate à $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1708\text{ cm}^{-1}$ ont également été relevées sur le spectre IR du composé.

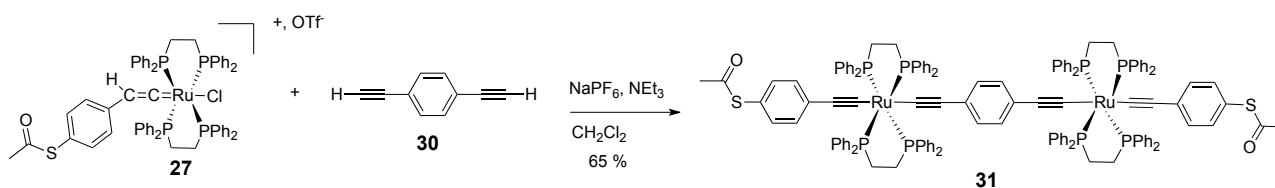


Schéma 15 : Synthèse d'un complexe bimétallique de ruthénium de type acétylure possédant des fonctions thioacétates

2.3. PRÉPARATION DE COMPLEXES DE RUTHÉNIUM À PONT ÉTHYNYLVINYL PHÉNYLÈNE

Enfin, un complexe “mixte”, de même nature que **4b** (Figure 2), et portant des fonctions thioacétate de part et d’autre a été envisagé afin de compléter la série de complexes.

2.3.1. Schéma rétrosynthétique

Ce complexe “mixte” **36** sera préparé à partir du composé **35** à ligand *para*-éthynylvinylphénylène et de l’acide *para*-thioacétylbenzoïque **12a**, dans les mêmes conditions réactionnelles que précédemment, tel que représenté Schéma 16. Le complexe bimétallique de ruthénium **35**, portant un pont *para*-éthynylvinylphénylène, sera lui préparé à partir de l’acétylure **33**, possédant un premier ligand de type *para*-thioacétylphénylacétylène, ainsi qu’un second, portant une fonction alcyne, qui devra être déprotégée pour réagir avec l’hydruce de ruthénium **13**. Le composé **33** sera lui synthétisé à partir du vinylidène **27** et du ligand **32**.

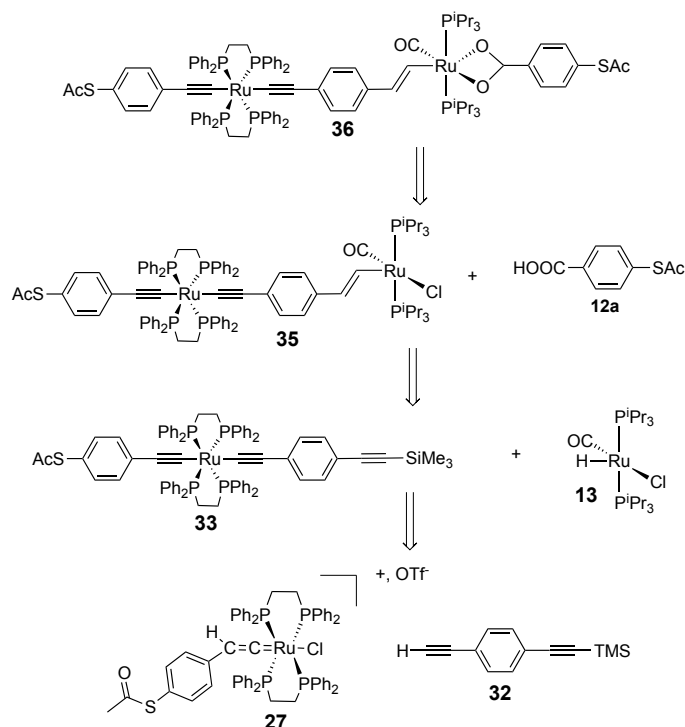


Schéma 16 : Schéma rétrosynthétique décrivant la formation du complexe bimétallique de ruthénium à pont éthynylvinylphénylène portant deux fonctions thioacétates

2.3.2. Synthèse des complexes de ruthénium

Le précurseur **33** est préparé lors de la réaction entre le vinylidène **27**, et le ligand **32**,²⁶ portant une fonction alcyne libre, en présence de sel non coordinant et de base (Schéma 17). La formation de celui-ci est confirmée avec la présence d'un seul signal caractéristique d'un acétylure sur le spectre RMN ³¹P à $\delta = 53.5$ ppm. Le signal des protons de la fonction triméthylsilyle est observable sur le spectre RMN ¹H à $\delta = 0.28$ ppm. Le signal correspondant aux protons de la fonction thioacétate est lui aussi observable sur ce même spectre à $\delta = 2.43$ ppm. La fonction alcyne de ce composé a ensuite été déprotégée à l'aide de fluorure de tetrabutylammonium, en présence d'anhydride acétique et d'acide acétique dans le THF à 0°C pour former **34**. La formation de ce nouveau composé a été observé au travers de la disparition du signal des protons de la fonction triméthylsilyle du composé sur le spectre RMN ¹H à $\delta = 0.28$ ppm, et l'apparition du signal du proton de l'alcyne libre à $\delta = 3.11$ ppm. La présence de l'anhydride acétique et de l'acide acétique est lors de cette réaction, indispensable au maintien de la protection de la fonction thiol qui ne résiste pas aux conditions réactionnelles utilisées en leur absence. Ce complexe possédant une fonction alcyne libre est ensuite mis en réaction avec l'hydruure de ruthénium **13**,²⁴ possédant un groupement carbonyle et deux phosphines triisopropyle dans le dichlorométhane. Le composé **35** est alors obtenu et se caractérise par la présence de deux signaux à $\delta = 53.1$ ppm et $\delta = 37.8$ ppm sur son spectre RMN ³¹P, correspondant aux déplacements chimiques des deux types de phosphines différentes du composé. Également, deux doublets correspondant aux protons du pont vinylphénylène sont apparus à $\delta = 8.41$ ppm et $\delta = 5.94$ ppm en position *trans* ($J = 18$ Hz) sur le spectre RMN ¹H du composé formé. Le signal des protons du groupement thioacétate est également visible à $\delta = 2.39$ ppm.

Le composé **36** sera préparé ultérieurement à l'aide de l'acide *para*-thioacétylbenzoïque en utilisant les conditions mises au point précédemment.

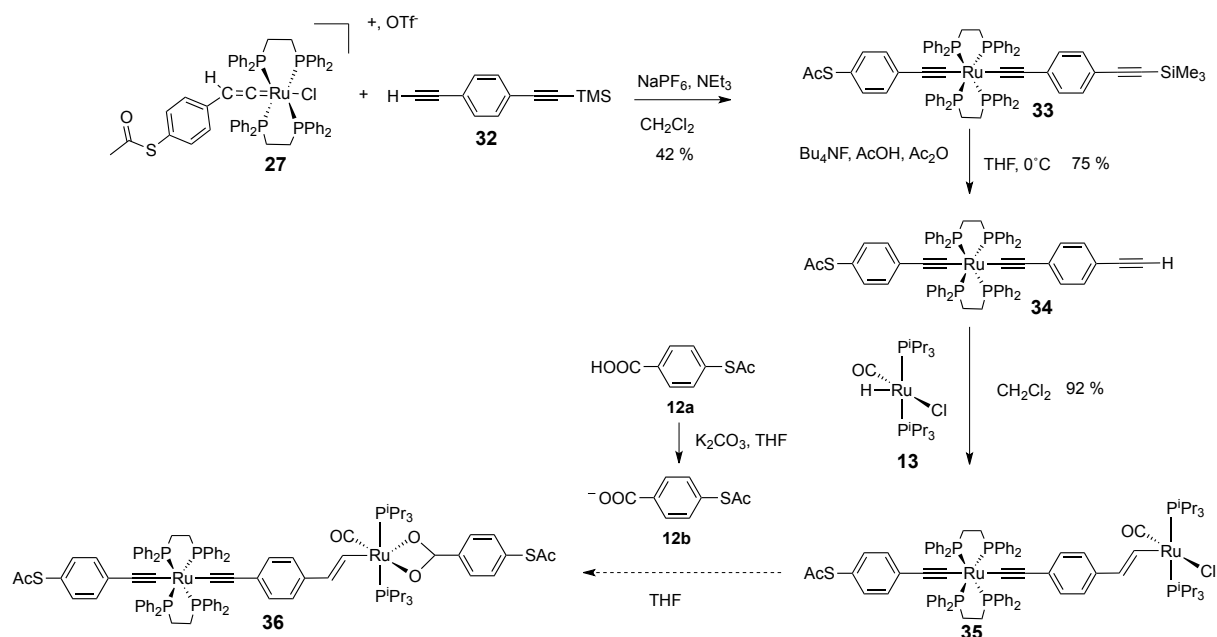


Schéma 17 : Synthèse du complexe bimétallique de ruthénium à pont éthylnylvinylphénylène et portant deux fonctions thioacétates

3. CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUE DES COMPLEXES PRÉPARÉS

Les propriétés de spectroscopie d'absorption UV-visible, ainsi que les voltampérogrammes des composés à pont vinylphénylènes **23**, **24**, **25** et **26** furent mesurés par Evelyn Wüttke afin d'évaluer leurs propriétés et de vérifier qu'elles sont similaires à celles des composés ne portant pas de fonctions thioacétates. En ce sens, les données obtenues pour ces composés seront comparées avec celles de leurs précurseurs organométalliques **15**, **17** et **22**.

Quant aux propriétés électrochimiques et spectroscopiques des composés purement acétylure **29**, **31** et **33**, elles seront mises en rapport avec des composés analogues acétylure de ruthénium.

3.1. PROPRIÉTÉS D'ABSORPTION UV-VISIBLE

Les spectres d'absorptions UV-visible des complexes **23**, **24**, **25** et **26** présentent une bande d'absorption dont la longueur d'onde d'absorption maximale est située entre $\lambda = 310$ nm et $\lambda = 380$ nm (Figure 6, Tableau 2). Celle-ci correspond vraisemblablement à un transfert de charge de type LMCT, dirigé des orbitales de type π du pont organique, vers celles de nature $d\pi$ des centres de ruthénium ($\pi(L) \rightarrow Ru^{II}(d\pi)$).^{23,29-33} Cette bande d'absorption possède par ailleurs également une con-

tribution de type intra-ligand (IL), relative à des transitions électroniques de type $\pi \rightarrow \pi^*$ dont la densité électronique des orbitales impliquées est centrée sur le pont organique. Ces systèmes présentent également une forte absorption en dessous de 300 nm relative à une transition plus énergétique de type $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{d}\pi) \rightarrow \pi^*(\text{L})$, dont les orbitales de type π^* sont localisées sur les ligands phosphines.

À titre de comparaison les complexes précurseurs **15**, **17** et **22** possèdent également les deux mêmes types d'absorptions, en dessous de 300 nm et dans une région située entre $\lambda = 300$ nm et $\lambda = 370$ nm. Ces derniers composés possèdent également plusieurs autres bandes d'absorptions de faible intensité situées entre $\lambda = 400$ nm et $\lambda = 500$ nm. Celles-ci, donnant leur couleur orange aux complexes, sont relatives à des transferts énergétiques de type LLCT et MLCT se produisant entre le pont conjugué et les ligands phosphines au travers des centres de ruthénium.²³ Ce type de transfert énergétique qui ne se produit pas pour les complexes **23**, **24**, **25** et **26**, est vraisemblablement dû à la densité électronique apportée par les ligands benzoates aux composés après leur complexation.

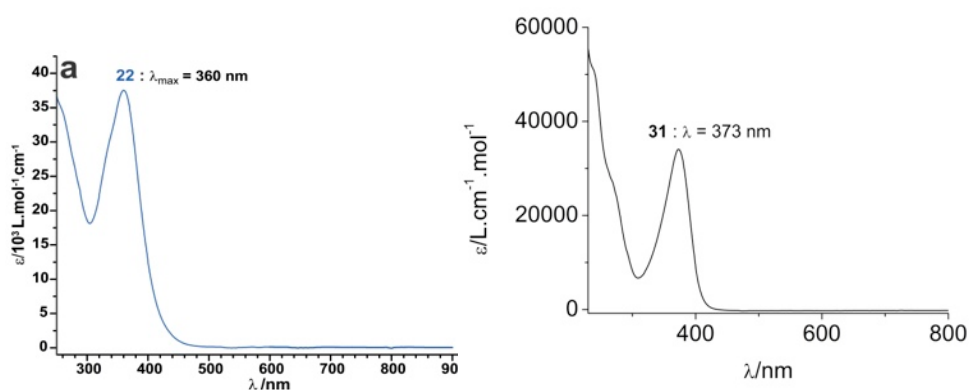


Figure 6 : Spectres d'absorptions UV-visible des complexes trimétallique **25** (a) et monométallique de type acétylure de ruthénium **33** (b) dans le CH_2Cl_2 , $[\text{c}] \approx 5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Le complexe de type acétylure **33** possède, de façon analogue à d'autres composés de ce type tel *trans*- $[\text{Ru}(\text{dppe})_2(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)_2]$,³⁴ une bande d'absorption dont la longueur d'onde maximale d'absorption est située à $\lambda_{\text{max}} = 380$ nm. Cette dernière est relative à une excitation multiconfigurationnelle de type MLCT (Figure 6). Il possède également une forte absorption énergétique en dessous de $\lambda = 300$ nm, attribuable, de façon analogue aux complexes à pont vinylphénylène, impliquant les ligands phosphines du composé.

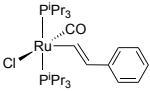
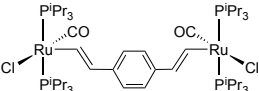
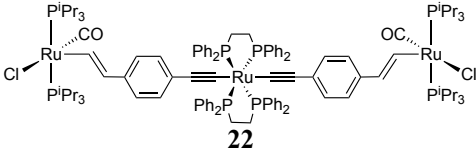
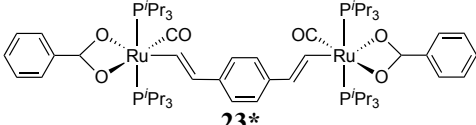
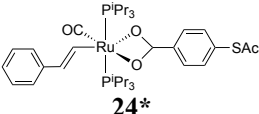
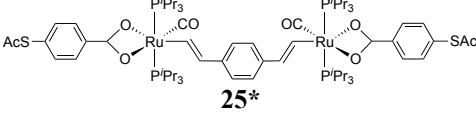
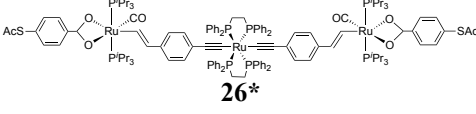
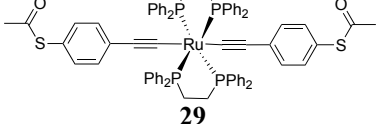
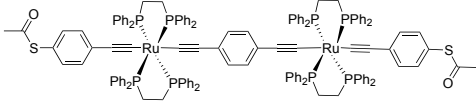
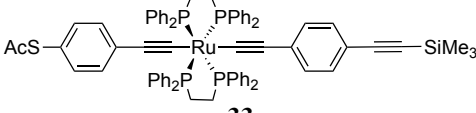
	UV-visible λ_{max} en nm (ϵ en L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	IR (énergies en cm ⁻¹)
 15	272 (sh, 1750), 306 (3200), 381 (580), 510 (290)	$\nu(\text{C}\equiv\text{O}) = 1911$
 17	353 (10300), 405 (2630), 503 (1330)	$\nu(\text{C}\equiv\text{O}) = 1910$
 22	383 (69500), 517 (2050)	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2058$, $\nu(\text{C}\equiv\text{O}) = 1919$
 23*	362 (33818)	$\nu(\text{C}\equiv\text{O}) = 1901$
 24*	310 (16498)	$\nu(\text{C}\equiv\text{O}) = 1906$, $\nu(\text{S}-\text{C}=\text{O}) = 1709$
 25*	360 (37528)	$\nu(\text{C}\equiv\text{O}) = 1894$, $\nu(\text{S}-\text{C}=\text{O}) = 1713$
 26*	381 (80893)	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2050$, $\nu(\text{C}\equiv\text{O}) = 1902$, $\nu(\text{S}-\text{C}=\text{O}) = 1713$
 29	N. R.	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2056$, $\nu(\text{S}-\text{C}=\text{O}) = 1706$
 31	N. R.	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2058$, $\nu(\text{S}-\text{C}=\text{O}) = 1708$
 33	373 (33800)	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2055$, $\nu(\text{S}-\text{C}=\text{O}) = 1708$

Tableau 2 : Données IR obtenues dans des pastille de KBr et données d'absorption UV-visible obtenues en solution dans le dichlorométhane, $[c] \approx 5 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ relevées pour les composés 15, 17, 22, 23, 24, 25, 26, 29, 31 et 33. * : données fournies par Evelyn Wüttke.

3.2. PROPRIÉTÉS ÉLECTROCHIMIQUES

Nous allons dans cette partie tenter de comparer les propriétés électrochimiques des composés à ligands benzoates préparés à partir des complexes à pont *para*-divinylphénylène. Nous tenterons également de comparer les caractéristiques de ces composés avec des analogues de type acétylure préparés.

Les voltampérogrammes des composés monométalliques acétylures **29** et **33** présentent, un couple redox réversible ($E_{1/2}^{0/+} \approx 0.6$ V vs Cp_2^*Fe) dans la même gamme que le complexe parent *trans*- $[\text{Ru}(\text{dppe})_2(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ ($E_{1/2}^{0/+} = 0.55$ V vs Cp_2^*Fe).³⁴ Ce processus d'oxydation implique largement les ligands du pont carboné, tel que nous l'avons observé dans l'introduction générale.^{31,32,35-37} Un processus non réversible est également observé à plus haut potentiel ($E_{p,a} \approx 1.5$ V vs Cp_2^*Fe), probablement en raison de la forte réactivité du composé dioxydé.

La coordination du ligand benzoate au complexe monométallique **15** induit une diminution de 100 mV de la valeur du potentiel d'oxydation du composé **24** formé.

Les voltampérogrammes des espèces bimétalliques **23**, **24**, **25** et **26** à pont *para*-vinylphénylène préparées après complexation de l'acide *para*-thioacétylbenzoïque et des complexes **15**, **17** et **22** présentent aussi quelques différences par rapport à ces derniers (Figure 7, Tableau 3). En effet, si nous considérons dans un premier temps les complexes bimétalliques **23** et **25** (Figure 7a), les voltampérogrammes de ceux-ci présentent de la même façon que ceux du complexe parent **17**, deux vagues d'oxydation réversibles à plus bas potentiel que les composés monométalliques **15** et **24**, du fait de la richesse électronique apportée par un second centre de ruthénium riche en électron. Le processus d'oxydation est probablement par ailleurs majoritairement centré sur les ligands divinylphénylènes, avec une faible participation du centre métallique, comme dans les précurseurs.²³ Les centres $[(\text{P}^i\text{-Pr}_3)_2(\text{CO})\text{ClRu}]$ agissent dans ces systèmes, comme des donneurs très forts d'électrons, avec un caractère encore plus prononcé que la majorité des donneurs organiques, tels les groupements diméthylamino ou alkoxy. Cela est certainement lié à la contribution plus importante que possèdent les centres de ruthénium dans la HOMO des systèmes, comparativement aux substituants organiques.

La coordination des ligands de type benzoate induit une diminution de 100 mV de la valeur des potentiels d'oxydation de demi-vague des systèmes bimétalliques **23** et **25**, probablement du fait de la densité électronique apportée par ces ligands. La séparation $\Delta E_{1/2}$ entre les deux potentiels d'oxydation de **23** et **25** (270 mV) reste la même que celle de leurs composés parents (280 mV), ce qui atteste d'une communication électronique semblable entre les deux centres redox, au travers du pont organique.

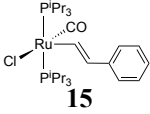
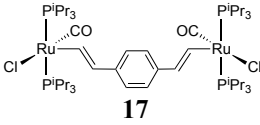
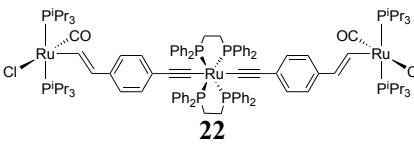
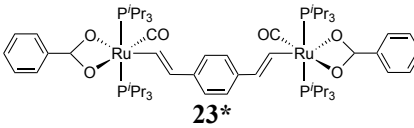
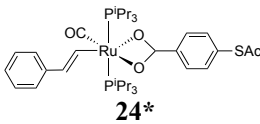
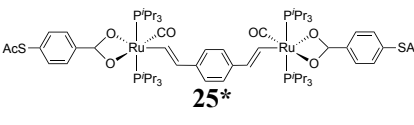
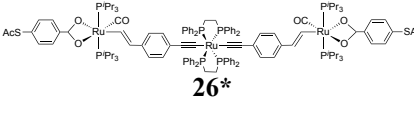
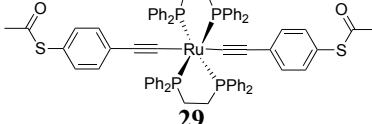
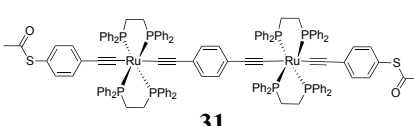
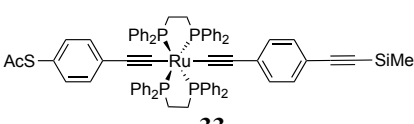
	$E_{1/2}^{0/+}$	$E_{1/2}^{+/2+}$	$E_{1/2}^{2+/3+}$	$E_{1/2}^{3+/4+}$	$\Delta E_{1/2}$	$\Delta E_{1/2}$	$\Delta E_{1/2}$
	[V] ^a	[V] ^a	[V] ^a	[V] ^a	[V]	[V]	[V]
 15	0.81	-	-	-	-	-	-
 17	0.46	0.72	-	-	0.26	-	-
 22	0.29	0.63	0.81	1.18	0.34	0.18	0.37
 23*	0.30	0.57	-	-	0.27	-	-
 24*	0.68	-	-	-	-	-	-
 25*	0.31	0.59	-	-	0.28	-	-
 26*	0.24	0.51	0.71	1.12	0.27	0.20	0.41
 29	0.59	-	-	1.50	-	-	-
 31	0.31	0.59	-	-	0.29	-	-
 33	0.58	-	-	0.83	-	-	-

Tableau 3 : Valeurs des potentiels d'oxydation pour les composés 15, 17, 22, 23, 24, 25, 26, 29, 31 et 33 en solution dans dans une solution de Bu₄NPF₆ (0.2 M dans le CH₂Cl₂), $v = 0.1 \text{ V.s}^{-1}$. ^a $i_{p,a}/i_{p,c} \approx 1$. Le couple Cp₂⁺Fe utilisé comme référence interne, * : données fournies par Evelyn Wüttke.

Le voltampérogramme du composé bimétallique acétylure **31** présente deux vagues redox complètement réversibles, à des potentiels semblables à ceux de leurs analogues à pont vinylphénylène ($E_{1/2}^{0/+} = 0.31$ V et $E_{1/2}^{+/2+} = 0.59$ V vs Cp_2^*Fe) et avec une séparation $\Delta E_{1/2} = 290$ mV, aussi tout à fait semblable à leurs analogues à pont divinylphénylène. Les potentiels relevés pour ce composé sont par ailleurs dans la même gamme que ceux du complexe analogue *trans*-[Cl-Ru(dppe)₂-C≡C-C₆H₅-C≡C-Ru(dppe)₂-Cl] ($E_{1/2}^{0/+} = 0.35$ V et $E_{1/2}^{+/2+} = 0.57$ V vs Cp_2^*Fe).^{38,39}

Le voltampérogramme du complexe trimétallique à pont éthylnylvinylphénylène **26** (Figure 7b), présente quatre potentiels d'oxydation redox, semblables à ceux du composé **22** dont il est issu.¹⁴ Il a été démontré pour ce dernier que le premier système redox possédait une contribution majeure du site ruthénium acétylure central. Les autres potentiels d'oxydations impliquent quant à eux l'ensemble du système conjugué de la molécule, avec une charge uniformément répartie sur l'ensemble du chemin conjugué Ru-C≡C-C₆H₄-C≡C-Ru-C≡C-C₆H₄-C≡C-Ru. De façon logique, la coordination des ligands benzoyles au complexe trimétallique **22** influence seulement les deuxièmes et troisièmes couples redox de **26**, en diminuant la valeur de leurs potentiels d'oxydation de 100 mV, de façon analogue à **17** et **22**.

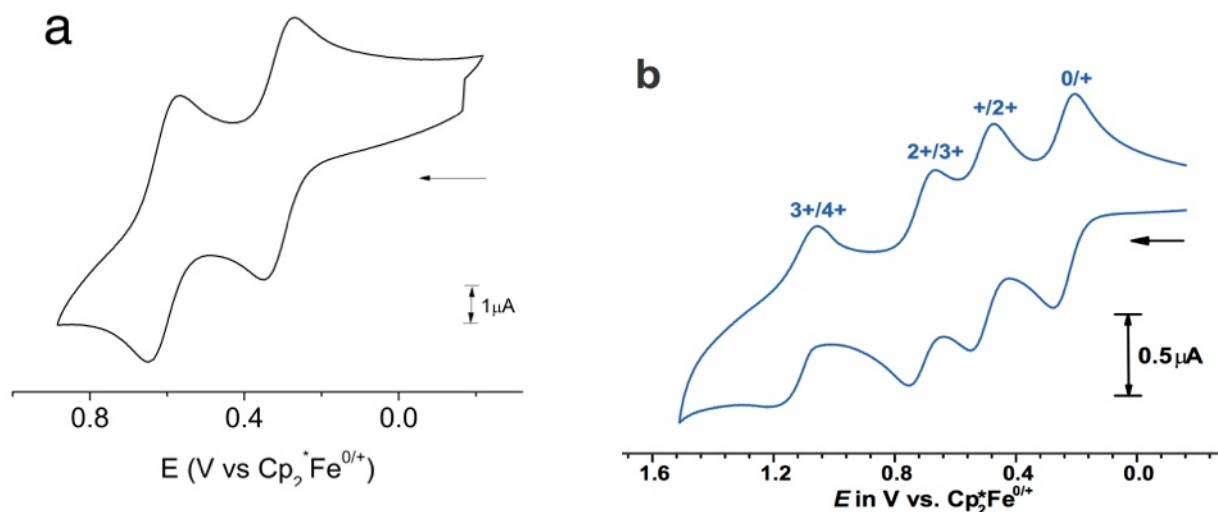


Figure 7: Voltampérogrammes dans une solution de Bu_4NPF_6 (0.2 M dans le CH_2Cl_2), réalisés sur une électrode de platine pour **31**, balayage de potentiels entre -0.20 et 0.90 V, $v = 0.1 \text{ V.s}^{-1}$ (a), de **26**, balayage de potentiels entre -0.20 et 1.50 V, $v = 0.1 \text{ V.s}^{-1}$ (b)

4. CONCLUSION

Dans l'optique d'étudier les propriétés de conductivité de nouveaux fils moléculaires et d'en comprendre les mécanismes, un certain nombre de complexes de ruthénium ont été préparés et leurs propriétés d'absorption UV-visible, ainsi qu'électrochimiques ont été étudiées en solution.

Des conditions réactionnelles ont été mises au point afin de réaliser une coordination entre des complexes de ruthénium possédant des ligands triisopropylphosphines, à pont vinylphénylène, et l'acide *para*-thioacétylbenzoïque pour former un composé monométallique **24** et deux bimétalliques **23** et **25**, ainsi qu'un trimétallique **26**. L'effet de la coordination du ligand à ces complexes a été étudié au travers de l'étude de leurs propriétés d'absorption UV-visible et électrochimiques, et comparé avec les données connues des composés de départ. L'effet électro-donneur de ces ligands vis à vis des centres de ruthénium auxquels ils sont coordonnés a ainsi pu être observé.

Deux complexes de type acétylures de ruthénium monométalliques **29** et **33** et un bimétalliques, **31**, portant des ligands *para*-thioacétylphénylacétylène ont également été préparés, afin de proposer une future comparaison des propriétés de conductivité vis à vis des composés à pont divinylphénylène et de connaître l'effet de chaque fragment.

Enfin un dernier composé "mixte" de ruthénium possédant un pont de type éthynylvinylphénylène sera préparé, pour compléter cette série.

Références bibliographiques

- (1) Luo, L.; Choi, S. H.; Frisbie, C. D. *Chem. Mater.* **2010**, *23*, 631.
- (2) Tao, N. J. *Nat Nano* **2006**, *1*, 173.
- (3) McCreery, R. L.; Bergren, A. J. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4303.
- (4) Salomon, A.; Cahen, D.; Lindsay, S.; Tomfohr, J.; Engelkes, V. B.; Frisbie, C. D. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 477.
- (5) Choi, S. H.; Frisbie, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16191.
- (6) Park, J.; Pasupathy, A. N.; Goldsmith, J. I.; Chang, C.; Yaish, Y.; Petta, J. R.; Rinko ski, M.; Sethna, J. P.; Abruna, H. D.; McEuen, P. L.; Ralph, D. C. *Nature* **2002**, *417*, 722.
- (7) Danilov, A.; Kubatkin, S.; Kafanov, S.; Hedegard, P.; Stuhr-Hansen, N.; Moth-Poulsen, K.; Bjornholm, T. *Nano Lett.* **2007**, *8*, 1.
- (8) Kubatkin, S.; Danilov, A.; Hjort, M.; Cornil, J.; Bredas, J.-L.; Stuhr-Hansen, N.; Hedegard, P.; Bjornholm, T. *Nature* **2003**, *425*, 698.
- (9) Mahapatro, A. K.; Ying, J.; Ren, T.; Janes, D. B. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2131.
- (10) Tuccitto, N.; Ferri, V.; Cavazzini, M.; Quici, S.; Zhavnerko, G.; Licciardello, A.; Rampi, M. A. *Nat Mater* **2009**, *8*, 41.
- (11) Sedghi, G.; Sawada, K.; Esdaile, L. J.; Hoffmann, M.; Anderson, H. L.; Bethell, D.; Haiss, W.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8582.
- (12) Kim, B.; Jeremy M.; Olivier, C. I.; Rigaut, S.; Touchard, D.; Kushmerick, J. G.; Zhu, X. Y.; Frisbie, C. D. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7521.
- (13) Luo, L.; Benameur, A.; Brignou, P.; Choi, S. H.; Rigaut, S.; Frisbie, C. D. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 19955.
- (14) Wuttke, E.; Pevny, F.; Hervault, Y.-M.; Norel, L.; Drescher, M.; Winter, R. F.; Rigaut, S. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1902.
- (15) Pevny, F.; Di Piazza, E.; Norel, L.; Drescher, M.; Winter, R. F.; Rigaut, S. *Organometallics* **2010**, *29*, 5912.
- (16) Pevny, F.; Winter, R. F.; Sarkar, B.; Zalis, S. *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 8000.
- (17) Maurer, J.; Sarkar, B.; Kaim, W.; Winter, R. F.; Zális, S. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 10257.
- (18) Kasperek, G. J.; Bruice, T. C. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1456.
- (19) Jordan, F.; Kudzin, Z.; Witczak, Z.; Hoops, P. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 571.
- (20) James, G. K.; Craig, M. W.; Steven, K. P.; Terence, L. S.; Ranganathan, S. *Nano technology* **2004**, *15*, S489.
- (21) Menard, P. R.; Suh, J. T.; Jones, H.; Loev, B.; Neiss, E. S.; Wilde, J.; Schwab, A.; Mann, W. S. *J. Med. Chem.* **1985**, *28*, 328.
- (22) Maurer, J. r.; Linseis, M.; Sarkar, B.; Schwederski, B.; Niemeyer, M.; Kaim, W.; Zális, S.; Anson, C.; Zabel, M.; Winter, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *130*, 259.
- (23) Maurer, J.; Sarkar, B.; Schwederski, B.; Kaim, W.; Winter, R. F.; Zális, S. *Organometallics* **2006**, *25*, 3701.
- (24) Esteruelas, M. A.; Werner, H. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *303*, 221.
- (25) Chaudret, B.; Commenges, G.; Poilblanc, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1635.
- (26) Lavastre, O.; Plass, J.; Bachmann, P.; Guesmi, S.; Moinet, C.; Dixneuf, P. H. *Organometallics* **1997**, *16*, 184.
- (27) Pearson, D. L.; Tour, J. M. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1376.

- (28) Hortholary, C. d.; Coudret, C. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 2167.
- (29) Maurer, J.; Winter, R. F.; Sarkar, B.; Fiedler, J.; Zalis, S. *Chem. Commun.* **2004**, 1900.
- (30) Pichlmaier, M.; Winter, R. F.; Zabel, M.; Záliš, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 4892.
- (31) Záliš, S.; Winter, R. F.; Kaim, W. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 1383.
- (32) Gauthier, N.; Tchouar, N.; Justaud, F.; Argouarch, G.; Cifuentes, M. P.; Toupet, L.; Touchard, D.; Halet, J.-F. o.; Rigaut, S.; Humphrey, M. G.; Costuas, K.; Paul, F. *Organometallics* **2009**, 28, 2253.
- (33) Rigaut, S.; Olivier, C.; Costuas, K.; Choua, S.; Fadhel, O.; Massue, J.; Turek, P.; Saillard, J.-Y.; Dixneuf, P. H.; Touchard, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 5859.
- (34) Powell, C. E.; Cifuentes, M. P.; Morrall, J. P.; Stranger, R.; Humphrey, M. G.; Samoc, M.; Luther-Davies, B.; Heath, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 125, 602.
- (35) Costuas, K.; Rigaut, S. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 5643.
- (36) Vacher, A.; Benameur, A.; Ndiaye, C. M.; Touchard, D.; Rigaut, S. *Organometallics* **2009**, 28, 6096.
- (37) Rigaut, S.; Massue, J.; Touchard, D.; Fillaut, J.-L.; Golhen, S.; Dixneuf, P. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4513.
- (38) Benameur, A.; Brignou, P.; Di Piazza, E.; Hervault, Y.-M.; Norel, L.; Rigaut, S. *New J. Chem.* **2011**, 35, 2105.
- (39) Klein, A.; Lavastre, O.; Fiedler, J. *Organometallics* **2005**, 25, 635.

CHAPITRE 5 :
SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE COMMUTA-
TEURS ORGANOMÉTALLIQUES
POUR UNE ADAPTATION SUR DES SURFACES D'OR

1. INTRODUCTION

Nous allons dans cette partie aborder deux aspects relatifs au greffage de composés organométalliques contenant des unités photochromes sur des surfaces, dans le but de réaliser des dispositifs commutables. En effet, la réalisation de dispositifs contenant des commutateurs moléculaires pourraient permettre de jouer, dans un futur proche, un rôle important dans l'obtention de composés électroniques performants.¹ Ainsi, nous porterons notre intérêt, sur la modulation de propriétés optiques (d'absorptions UV-visible) de surfaces ainsi modifiées, et sur une modulation de la communication électronique pouvant se produire, entre une surface et un centre redox séparés par une unité photochrome. Enfin, nous présenterons une application de modulation optique de la conductivité avec un dispositif contenant un composé organométallique photochrome disposé entre deux électrodes d'or.

1.1. ADAPTATION DE COMPOSÉS PHOTOCHROMES SUR DES SURFACES

Nous allons, dans cette partie, étudier quelques exemples représentatifs de différents composés photochromes disposés sur différents types de surfaces, dans le but de moduler les propriétés optiques (d'absorptions UV-visibles) de celles-ci, ainsi que de modifier les propriétés de communication électroniques entre des centres redox et la surface. Les systèmes suivants démontrent en effet, au travers des modifications des propriétés de leurs surfaces, la possibilité de réaliser des dispositifs commutables sous l'influence d'un stimulus.

1.1.1. Modulation des propriétés d'absorptions de surfaces fonctionnalisées par une unité photochrome

L'adaptation de composés photochromes sur des surfaces, de manière à ce que celles-ci observent une commutation contrôlable et réversible de leurs propriétés optiques (absorptions UV-visible), suite à l'action d'un stimulus lumineux est une thématique qui a été largement développée ces dernières années dans les domaines de la photochimie, des nanotechnologies, de la biologie et de la chimie organique.²⁻⁵ Ainsi, un certain nombre de composés photochromes ont été greffés via différents connecteurs à différents types de surfaces. Nous allons dans un premier temps présenter

l'adaptation de deux composés photochromes représentatifs sur des surfaces. Nous étudierons un premier exemple contenant un fragment de type azobenzène,⁶ et un autre contenant un centre diaryléthène.⁷

Des composés possédant un fragment de type azobenzène ainsi qu'une fonction thiol à l'extrémité d'une longue chaîne alkyle ont été utilisés par *Han et coll.* pour préparer des mono-couches auto-assemblées (SAMs) sur des surfaces de quartz recouvertes d'une fine couche d'or (Figure 1).⁶ Ces composés photochromes ont montré une isomérisation, de leur configuration *trans* en leur configuration *cis*, à l'aide d'irradiations lumineuses ultraviolettes (UV). Le retour à la forme initiale des unités photochromes a été effectué par des irradiations avec de la lumière visible. Cette transformation entre les deux formes du fragment azobenzène a pu être observée par absorption UV-visible. En effet, des irradiations avec de la lumière UV, induisent la diminution de l'intensité de la bande d'absorption située à $\lambda = 350$ nm (Figure 1b). Un retour quasi quantitatif à l'intensité d'absorption initiale du système en fin de réaction est observé. Les composés possédant deux groupements éthyle en position ortho de la fonction azobenzène ont, par ailleurs, démontré une efficacité accrue à se convertir, même sur des couches denses. Ces groupements alkyles permettent d'empêcher les interactions intermoléculaires entre les composés, qui défavorisent leur isomérisation. Ce système démontre la possibilité de modulation des propriétés d'absorption UV-visible de surfaces transparentes à l'aide d'un stimulus lumineux.

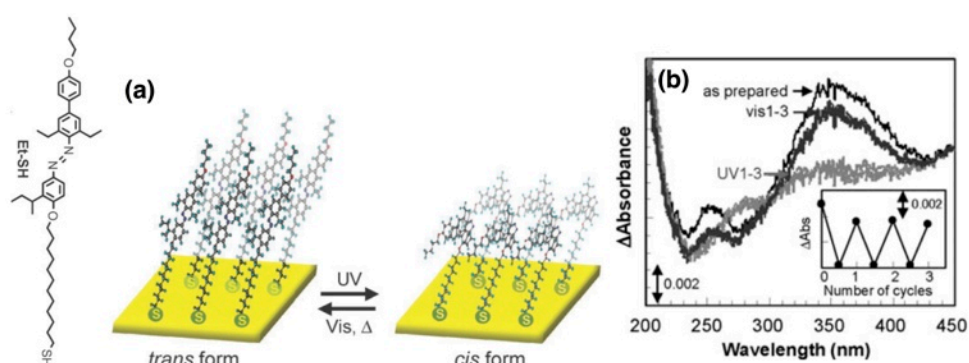


Figure 1: (a) représentation du composé de type azobenzène utilisé et des SAMs préparées sur la surface d'or; (b) modifications du spectre d'absorption UV-visible d'une SAM contenant un composé azobenzène représenté à gauche. Insert: Modifications de l'absorbance à λ_{max} obtenu après chaque processus de photo-commutation.⁶

Feringa et coll. ont quant à eux étudié des surfaces métalliques d'or fonctionnalisées par des composés photochromes de type dithiényléthènes (DTE). Ils se sont intéressés aux effets d'irradiations

ultraviolettes et visibles⁷ ainsi que d'oxydation électrochimique.⁸ Les nanoparticules d'or supportant les unités DTE représentées Figure 2a, ont été préparées dans le toluène après déprotection de leur fonction thioacétate. Le spectre d'absorption de ces systèmes, représenté Figure 2b, présente un mélange des absorptions attribuées aux nanoparticules d'or, ainsi que celles relatives au composé photochrome. Lors d'irradiations du système par de la lumière ultraviolette, le spectre d'absorption montre une augmentation d'intensité dans le domaine du visible, ainsi qu'une diminution pour les absorptions de plus hautes énergies (Figure 2b). Ce phénomène est caractéristique de la fermeture des unités DTE du système. La réouverture de celles-ci a également pu être réalisé par des irradiations avec de la lumière visible.

Le même groupe de recherche a étudié la cyclisation électrochimique de ce genre de composé après adaptation sur une électrode conductrice d'or. Il a donc été observé, de même qu'en solution, qu'une oxydation à $E = 1.0$ V engendrait une fermeture de cycle de l'unité DTE caractérisée par l'apparition de nouveaux systèmes redox à plus bas potentiel, résultant de l'oxydation d'un système plus conjugué (Figure 2c). Ce système témoigne donc bien, de la possibilité de conservation des propriétés observées pour les unités DTE, en solution, lors de leur adaptation sur des surfaces conductrices d'or. Ce genre de système ouvre aussi la voie à la réalisation de dispositifs répondant à deux types de stimuli.

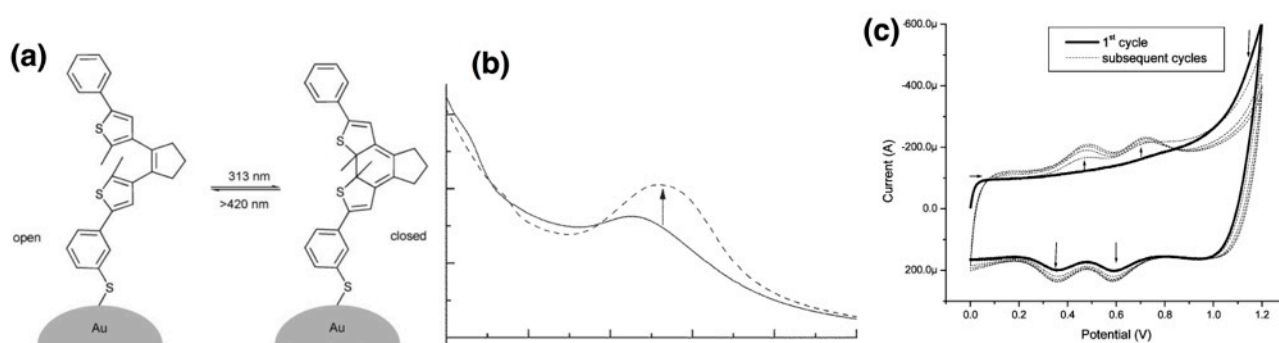


Figure 2 : (a) Fonctionnalisation d'unités DTE sur des surfaces d'or de façon à observer (b) l'absorption de la surface avant (courbe noire) et après (tirets) des irradiations à 313nm, et (c) lors de balayages en potentiels entre 0 et 1.2 V à 100 V.s⁻¹ (initial: courbe noire, suivants : pointillés).^{7,8}

Dans ce chapitre, nous étudierons, donc la modification de surface par des composés bimétalliques de type [Ru]-DTE-[Ru],⁹ afin d'obtenir des SAMs photoactives et électroactives à bas potentiel (0.5 V contre 1-1.3 V pour les systèmes organiques usuels). Nous utiliserons des fonctions de type thiols, au travers d'un ligand de type phénylacétylène fonctionnalisé en position 4, pour permettre

l'adaptation de ce complexe, à des surfaces d'or. En effet, ces fonctions permettent une bonne adsorption sur des surfaces d'or, du fait des fortes interactions entre celles-ci et les dérivés soufrés.^{10,11} Plusieurs type de fonctions d'accroche thiol seront envisagées à l'aide de composés simples, dans le but de réaliser des SAMs possédant une densité moléculaire la plus forte. Un type premier type de fonction d'accroche qui sera envisagé permettra une conjugaison directe avec la surface d'or, alors qu'un autre possédant une chaîne alkyle entre le composé et la fonction thiol, pourra permettre une disposition plus aisée des molécules sur leurs supports métalliques (encombrement stérique). Des surfaces de platine pourront par la suite être utilisées avec de telles fonctions pour l'adaptation de molécules, du fait de leurs relatives transparences dans le domaine UV-visible.

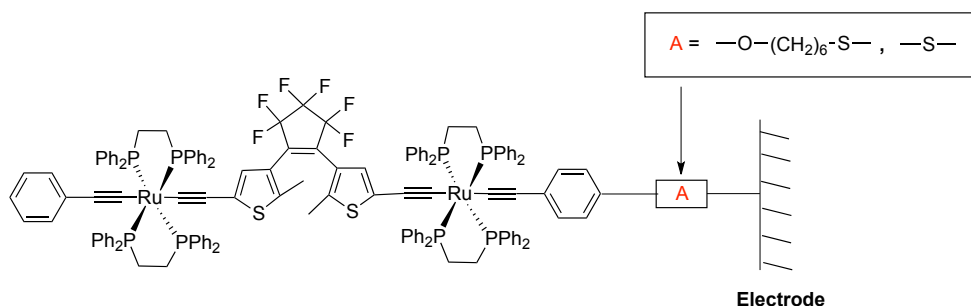


Schéma 1 : Représentation du composé contenant deux centres de ruthénium et une unité DTE pour une adaptation sur surface

1.1.2. Modulation du transfert d'électron entre une surface et un centre redox

Les composés photochromes et particulièrement les diaryléthènes peuvent être envisagés, pour réaliser une modulation de la communication électronique, entre une surface et le centre redox d'une molécule adaptée sur celle-ci. *Irie et coll.* ont par exemple greffé une unité DTE portant un centre viologène électroactif sur une surface conductrice de silicium (Figure 3a).¹² Les auteurs ont ensuite réalisé les voltampérogrammes des surfaces préparées (Figure 3b), lors d'irradiations avec de la lumière ultraviolette (courbes bleues), et avec de la lumière visible (courbe rouge). Il a ainsi été observé, lors de balayages de potentiel vers les potentiels négatifs, l'augmentation de l'intensité d'une vague cathodique située à $E_{p,c} = -0.55$ V et attribuée à la formation d'un radical cation sur les centres viologènes (V^{++}/V^{+}), après irradiations par de la lumière UV. L'irradiation des surfaces ainsi fonctionnalisées, à l'aide de la lumière visible entraîne la diminution de l'intensité du premier signal de réduction, au travers de l'ouverture des unités DTE. Ces unités photochromes agissent dans ce cas

de figure comme médiateur (forme fermée), ou barrière (forme ouverte) se produisant entre les surfaces de silicium et les centres viologènes.

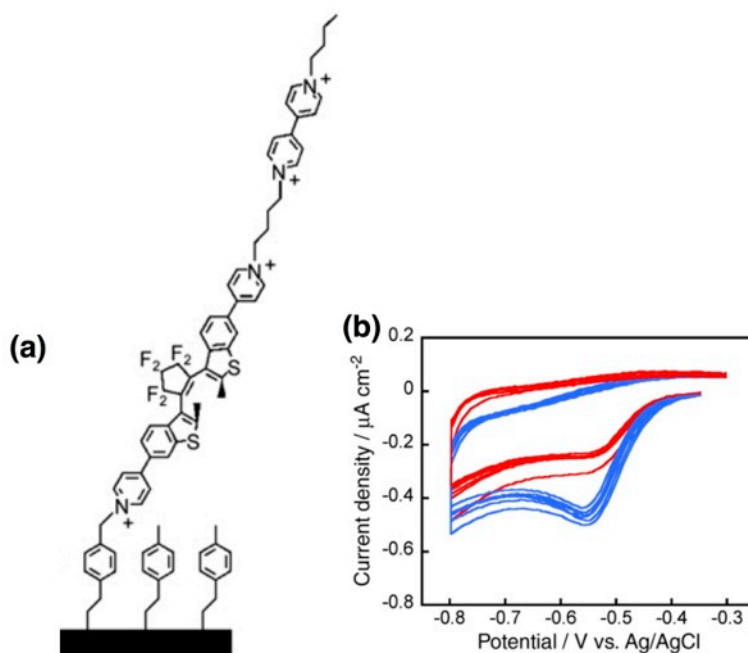


Figure 3 : (a) Surface de silicium modifiée par un composé comportant une unité DTE ainsi qu'un centre redox de type viologène et (b) voltampérométrie cyclique obtenue avec cette surface fonctionnalisée et réalisée en solution aqueuse ($0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$) après irradiations avec de la lumière ultraviolette (tracés bleus) et visible (tracés rouges).¹²

Ainsi, un système composé d'une unité DTE, associé à un centre électro-actif de type acétylure de ruthénium *trans*- $[\text{C}_6\text{H}_5\text{--C}\equiv\text{C--Ru}(\text{dppe})_2\text{--C}\equiv\text{C--}]$ pourrait être envisagé dans cette optique de modulation de la communication électronique avec une surface conductrice. En effet, ces complexes de ruthénium ont déjà démontré, au travers de calculs de densités de spins, une forte participation de leurs ligands dans les processus d'oxydation, tel que cela a été décrit dans l'introduction générale.¹³ La modification de l'autre extrémité de l'unité DTE par une fonction thiol, positionnée en position para d'un ligand thiophényle, devrait permettre la réalisation de SAMs sur des surfaces conductrices d'or (Schéma 2). Les deux même types de fonctions d'accroche de type thiol, que ceux envisagés pour le composé bimétallique décrit plus haut, seront envisagés. La photomodulation et l'électromodulation des constantes de vitesses de transfert d'électron entre le centre redox de ce composé et la surface conductrice pourront alors être étudiées.

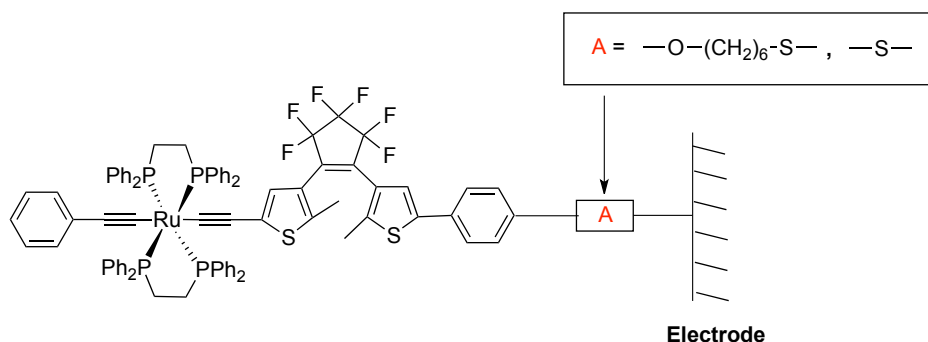


Schéma 2 : Représentation du composé contenant un centre de ruthénium électro-actif et une unité DTE pour une adaptation sur surface pour la modulation de la communication électronique entre la surface métallique et le centre métallique.

1.2. PHOTO-MODULATION DE LA CONDUCTIVITÉ DE JONCTIONS MOLÉCULAIRES

Un autre aspect de notre travail s'intéresse à la modulation de la conductivité de dispositifs contenant des commutateurs moléculaires disposés entre deux électrodes conductrices.

Ces éléments, appelés jonctions moléculaires de transport de charges (MTJs) permettent d'envisager le développement de composés électroniques à base de molécules, tel que nous en avons eu un aperçu dans le chapitre 1.¹⁴⁻¹⁶ En effet, dans l'optique de la réduction de la taille des éléments de l'électronique moléculaire, ces dispositifs pourraient jouer dans le futur un rôle clé.^{1,17-19}

Des MTJs remplissant les fonctions de diodes,²⁰ de transistors,²¹ de commutateurs,²² ou de memristors,²³ ont ainsi déjà été préparés. Dans la thématique de dispositifs pouvant réaliser une commutation de conduction, l'utilisation de composés photochromes a été largement envisagée.²⁴⁻²⁶ Ceux-ci peuvent être les stillbènes, les azobenzènes ou encore les diaryléthènes (DTE).²⁷⁻³¹

Rampi et coll. ont par exemple préparé un dispositif de mesure de conductivité en disposant sur une surface conductrice d'or, des SAMs contenant une unité azobenzène isomérisable entre une forme *cis* et une autre *trans*, à l'aide d'irradiations lumineuses (Figure 4a).³² Après avoir observé par une technique de microscopie à effet tunnel (STM) l'isomérisation quantitative des unités photochromes, les auteurs ont recouvert les dispositifs d'une électrode constituée d'une goutte de mercure, et ce afin de mesurer la différence de conductivité entre les deux formes du système. Il a ainsi été observé que lorsque les unités azobenzènes étaient isomérisées sous chacune de leurs deux formes, le dispositif conservait une conductivité mesurable (Figure 4b). Il a été mesuré une différence d'un

ordre de grandeur pour la densité de courant parcourant le dispositif, lorsque les unités azobenzènes du système étaient isomérisées par des irradiations avec de la lumière à 370 nm entre leur formes *trans* et *cis*. L'augmentation de la valeur du courant du système lors de l'isomérisation des unités photochromes est liée à la diminution de la distance entre les deux électrodes conductrices, permettant un transport plus efficace des charges. Ce système démontre la possibilité de la commutation de la conductivité d'un dispositif à l'aide d'une unité photochrome.

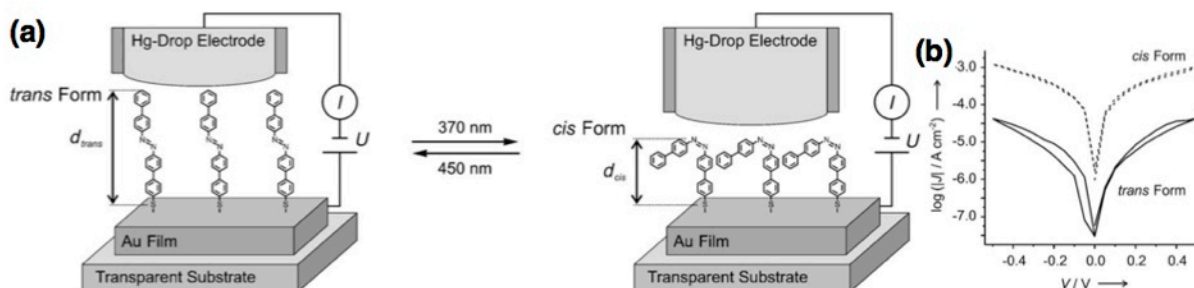


Figure 4 : SAMs d'espèces contenant une unité azobenzène disposées sur une surface d'or et recouvertes d'une goutte de mercure pour une mesure de conductivité (a); modulation de la conductivité de dispositifs contenant ces SAMs sous irradiations par de la lumière UV ou visible (b).³²

Feringa et coll. ont, quant à eux, étudié et développé un système intégrant une unité DTE dans une jonctions moléculaire obtenue par rupture mécanique contrôlée d'une surface d'or (MCBJ) (Figure 5a et 5b).³³ Après l'obtention de l'interstice de taille nanométrique, les auteurs ont intégré dans la structure l'unité photochrome fermée, connectée via des connections thiol-or. Il a ensuite été possible d'ouvrir les unités DTE du dispositif par des irradiations avec de la lumière visible. Ce phénomène a été observé par la diminution de l'intensité de la bande d'absorption située à $\lambda = 600$ nm du système (Figure 5c). Une fermeture des unités photochromes à l'aide d'irradiations lumineuses ultraviolettes dans le dispositif n'a cependant pas été possible. En effet l'intensité de la bande d'absorption du système située à $\lambda = 600$ nm n'a pas augmenté après 2 jours d'irradiation continue (Figure 5d). Les auteurs ont attribué ce phénomène à un piégeage de l'état excité ouvert de l'unité photochrome, par les surfaces d'or du dispositif, empêchant la fermeture de celle-ci. Ce phénomène est attribué à un couplage fort existant pour ce système entre l'électrode et la molécule.

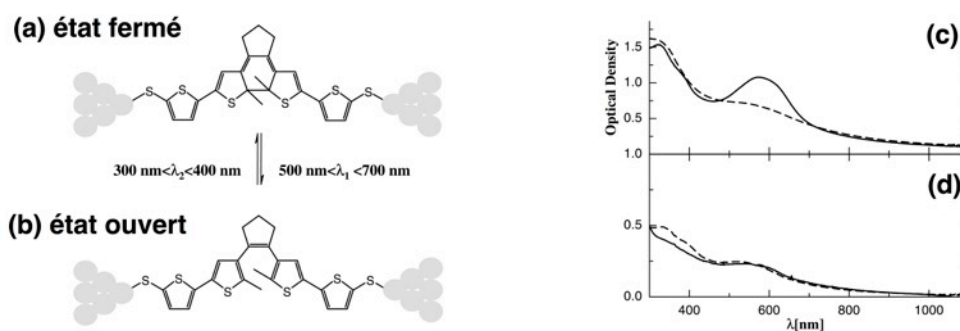


Figure 5 : DTE inséré entre deux électrodes d'or à l'état fermé (a) et pouvant être ouvert (b) lors d'irradiations lumineuses dans la gamme de $500 \text{ nm} < \lambda_1 < 700 \text{ nm}$; spectres d'absorptions (c) du dispositif contenant des unités DTE sous leur forme fermée (ligne pleine) et après une journée d'irradiations lumineuses à 546 nm (tirets); (d) du dispositif contenant des unités DTE sous leur forme ouverte (ligne solide) et lors d'irradiations lumineuses à 313 nm durant 2 jours (tirets).³³

Afin de se prémunir d'une telle perturbation de l'unité photochrome induite par une surface d'or tel que dans le système représenté Figure 5, et sans avoir recours à l'utilisation d'une électrode organique (tel que l'exemple décrit dans le chapitre 1),²⁷ nous avons envisagé l'utilisation du composé de type [Ru]-DTE-[Ru]. Nous espérons que les centres organométalliques présents de part et d'autre de l'unité DTE permettent d'éliminer la perturbation électronique entre celle-ci et la surface d'or, et ainsi permettre d'obtenir un dispositif réversible contenant deux électrodes conductrices d'or. Les fonctions d'accroches de ces composés aux surfaces métallique seront de type $[\text{HS}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}(\text{dppe})_2\text{Ru}]^+$ (dppe =1,2-bis(diphénylphosphino)éthane) représentés Figure 6.

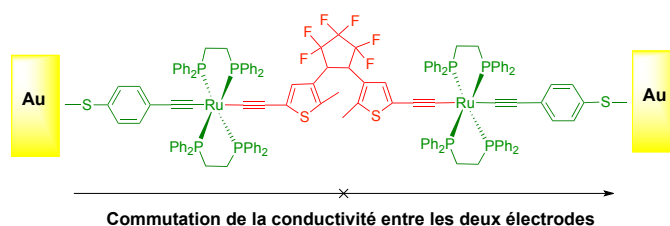


Figure 6 : Représentation de la molécule préparée pour une commutation de la conductivité entre deux électrodes d'or.

Il est à noter que le potentiel d'oxydation de ces complexes, qui se trouve proche du niveau de Fermi de l'or, devrait être un paramètre important pour favoriser le transfert d'électron entre les deux électrodes du système. Ce transfert électronique pourra alors se produire au travers de l'orbitale mo-

léculaire (MO) occupée de plus haute énergie du complexe (HOMO), comme il a été observé lors de la mesure de conductivité de complexes parents décrits dans le chapitre 3.^{34,35}

Une technique chimique de nano-fabrication sera employée ici, afin de préparer les MTJs, qui contiendront le complexe représenté Figure 6. Celles-ci seront réalisées par l'équipe du Pr. Xiaodong Chen à Singapour, au travers d'une technique dite de lithographie "on-wire" (OWL). Celle-ci permet de préparer des nano-bâtonnets contenant des interstices (gap) de taille nano-métrique appelés "nanogaps" et dont la taille peut être contrôlée avec précision jusqu'à 3 nm. Les deux types de métaux présents de part et d'autre de ceux-ci, qui seront des électrodes comme représenté Figure 7a, peuvent grâce à cette technique être de nature différente.³⁶ Dans notre cas, les électrodes des MTJs préparées seront en or. Les nano-bâtonnets seront ainsi préparés via cette technique par déposition électrochimique lors de la réduction successive d'ions métalliques différents à l'intérieur de membranes d'alumine contenant des pores de taille déterminée (5 μm dans notre cas). Ainsi, des ions métalliques de nickel sont déposés (la quantité déposée correspondra à la taille de l'interstice souhaité) entre deux dépôts d'or. Les supports d'alumine de ces bâtonnets d'environ 5 μm de diamètre ainsi utilisés seront ensuite éliminés par dissolution. Ces nano-structures seront alors déposées sur une surface de silicium afin de réaliser un dépôt de silice qui recouvrira un de leurs côtés. Une sonication réalisée en solution permettra de les libérer de cette surface de silicium. Enfin, une solution d'acide chlorhydrique diluée pourra alors permettre d'éliminer la couche de nickel de la nano-structure, et ainsi permettre l'obtention du nanogap représenté (Figure 7d). Celui-ci sera alors prêt pour une fonctionnalisation réalisée avec l'insertion d'une molécule possédant des fonctions d'accroches qui seront à base de thiol dans notre cas.

Les nanogaps ainsi préparés ont déjà démontré leur efficacité pour permettre de réaliser de bonnes connections avec diverses molécules,^{10,11} qui ont permis par la suite de préparer des MTJs aux propriétés de rectificateurs et de memristors.^{23,36}

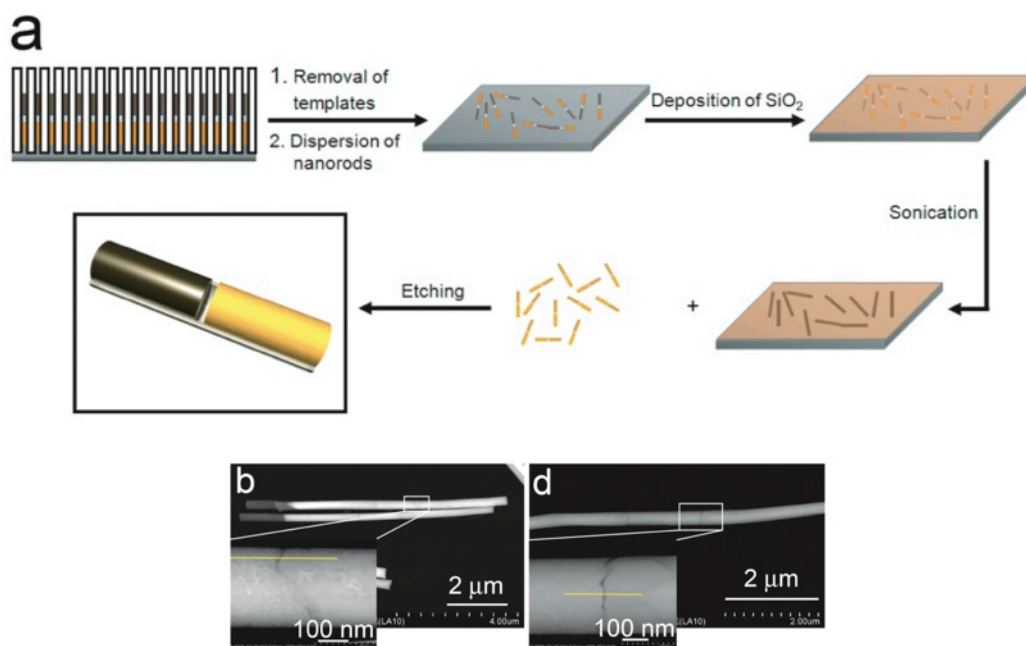


Figure 7 : (a) Schéma de préparation d'un nanogap hétérométallique de type Au_Pt par OWL. Images obtenues par microscopie électronique à balayage de nano-bâtonnets à segments multiples avant (b) et après la création de l'interstice (d).³⁶

En parallèle, des calculs théoriques seront réalisés par le Dr. Karine Costuas à Rennes afin de déterminer les géométries de chacune des deux formes ouvertes et fermées de ce complexe, de manière à comprendre les réorganisations géométriques qu'ils subissent lors d'irradiations lumineuses dans les jonctions.

Enfin, des calculs de transmittances se produisant au travers de la molécule dans les MTJs seront réalisés par les Drs. Jérôme Cornil et Victor Geskin à Mons en Belgique, afin de rationaliser les valeurs des courants mesurés pour ces dispositifs.

Nous allons dans la suite de ce chapitre, étudier la préparation et décrire les caractéristiques physico-chimiques en solution, de systèmes analogues, dont l'architecture sera modifiée en fonction de la propriété recherchée.

Ainsi, au cours de ce chapitre, nous allons envisager trois objectifs :

1) Dans une optique de modulation de propriétés optiques (d'absorption UV-visible), ainsi que potentiel d'oxydation de surfaces d'or sur lesquels il pourra être adapté, un complexe cible possédant une unité DTE deux centres ruthénium, ainsi qu'une fonction d'accroche sera préparé.

- 2) Afin de réaliser la simple commutation d'un transfert d'électron entre un centre redox situé à l'extrémité de l'unité photochrome et une surface, la préparation d'un composé possédant un centre ruthénium, et une unité DTE portant une fonction d'accroche sera tentée.
- 3) Un dernier complexe possédant une unité DTE et deux centres ruthénium, comportant chacun une fonction d'accroche sera mis au point et étudié en solution, pour permettre une commutation de la conductivité de MTJs à l'aide de deux stimuli (optique électronique).

2. MODULATION DES PROPRIÉTÉS DE SURFACES MÉTALLIQUES

Nous avons donc entrepris la préparation et l'étude des complexes organométalliques cibles, contenant des commutateurs moléculaires de type DTE, pour leur adaptation sur des surfaces métalliques sous forme de SAMs tel que schématisé Figure 8.

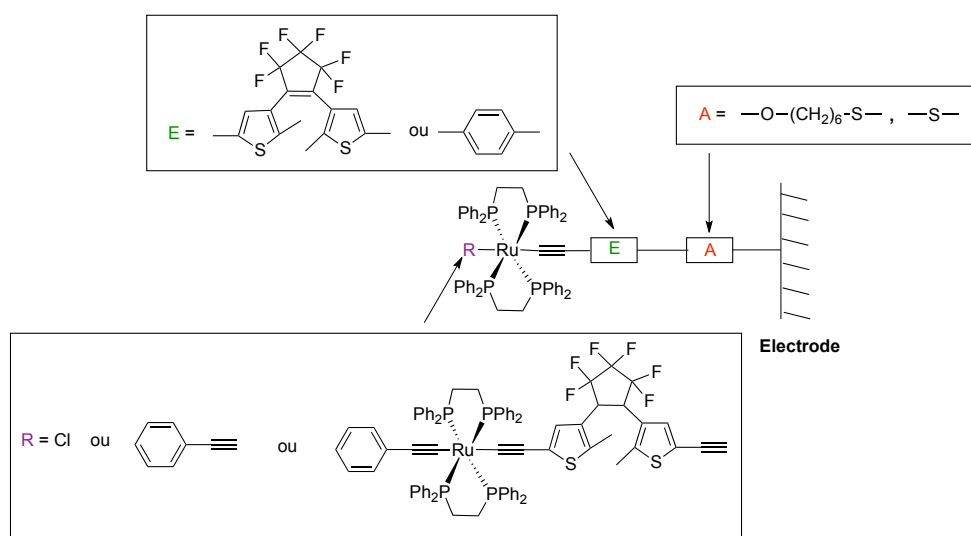


Figure 8 : Représentation des associations de composés photochromes et de centres de ruthénium pour le greffage sur surfaces métalliques

Ainsi qu'expliqué plus tôt, un type de connecteurs qui sera envisagé pour adapter les composés sur les surfaces, devra permettre une bonne conjugaison électronique entre les molécules et les surfaces. Un second type contiendra une chaîne alkyle entre l'extrémité de la fonction d'accroche et le composé, pour favoriser un meilleur assemblage des molécules sur les surfaces.

Cependant, dans un premier temps, nous préparerons quelques molécules modèles simples qui permettront d'évaluer si des deux fonctions d'accroches, de type thiol, permettront de réaliser les SAMs possédant une forte compacité de molécules. Les premiers tests de greffages seront réalisés dans le groupe du Dr. Corinne Lagrost. Ensuite, une molécule contenant deux centres redox de ruthénium et une unité DTE sera préparée et étudiée en solution avant d'envisager l'observation de ses propriétés après un greffage. Enfin, sera envisagé la synthèse d'une molécule possédant une unité DTE insérée entre une fonction d'accroche de type thiol et un centre de ruthénium afin de réaliser une modulation de la vitesse du transfert d'électron entre la surface métallique et le centre redox.

2.1. SYNTHÈSE ET ÉTUDES DE MOLÉCULES MODÈLES POUR UN GREFFAGE SUR DES SURFACES D'OR

Nous allons dans cette partie nous intéresser à la synthèse ainsi qu'aux premières études de greffage sur surfaces d'or de quatre molécules modèles possédant les fonctions d'accroches différentes envisagées ci-dessous.

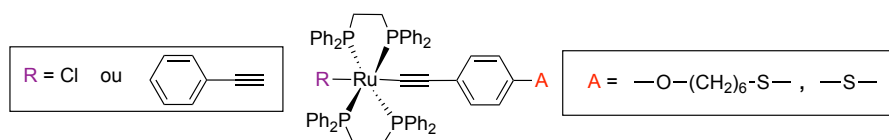


Figure 9 : Molécules modèles pour des tests de fonctions d'accroche sur surface

Ces molécules représentées Figure 9 posséderont un centre redox de type acétylure de ruthénium ainsi qu'une fonction d'accroche située en position 4 d'un ligand phénylacétylène du système.

2.1.1. Schéma rétrosynthétique pour la préparation de quatre molécules modèles

Les composés modèles **11**, **12**, **13** et **14** représentés Schéma 3 seront préparés à partir des complexes de vinylidènes **9** et **10**, eux-mêmes préparés lors d'une réaction entre un complexe à 16 électrons de ruthénium et les alcynes **3** et **7**.

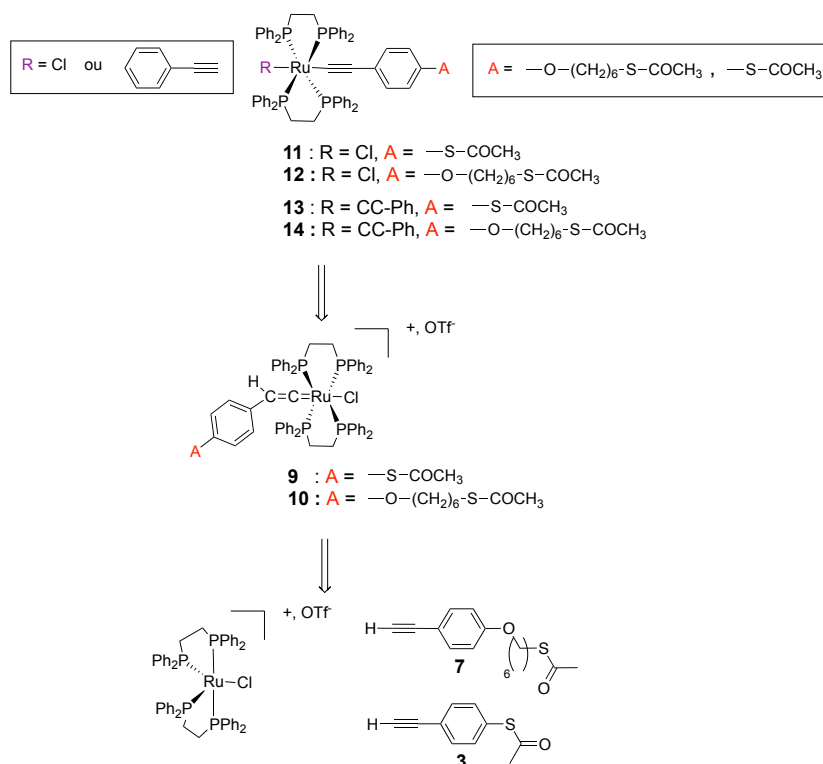


Schéma 3 : Voie rétrosynthétique pour la préparation des molécules modèles 11, 12, 13 et 14

2.1.2. Synthèses de précurseurs organiques portant une fonction thiol

Les ligands organiques **3** et **7** possédant chacun une fonction thioacétate et une autre alcyne libre en positions para d'un cycle phényle, sont préparés selon deux modes opératoires décrits dans la littérature.³⁷⁻³⁹

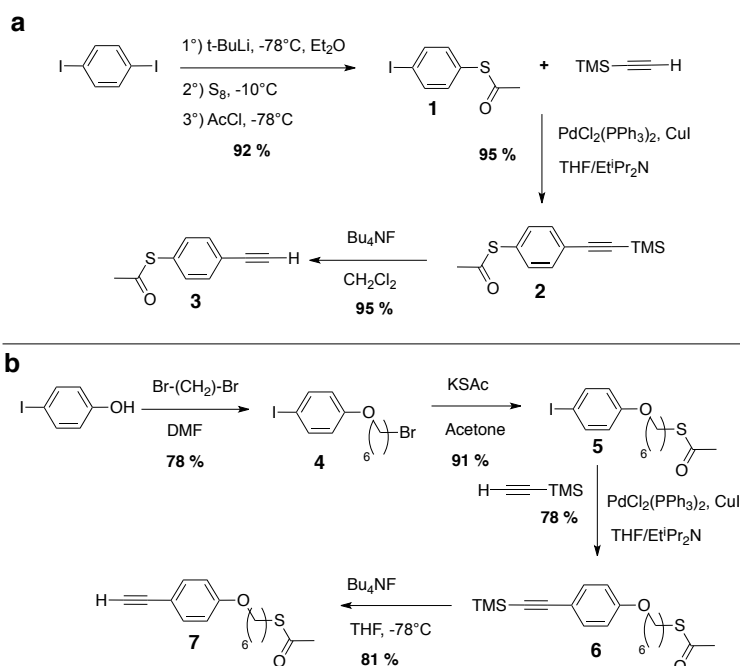


Schéma 4 : Synthèse de deux composés portant une fonction alcyne vraie et une fonction thioacétate

Le ligand organique **3** est préparé après trois étapes réactionnelles (Schéma 4a).^{37,38} L'action du *tert*-BuLi sur le *p*-diiodobenzène permet de réaliser une lithiation sur une des fonctions iodé du précurseur. Le produit résultant peut réaliser, in-situ, une attaque nucléophile sur un atome de soufre, puis, après la formation d'une liaison C-S, une seconde attaque du même type sur AcCl permet de former **1**. Un couplage de type Sonogashira est alors réalisé entre ce dernier et le triméthylsilyl acétylène (TMSA) pour former le composé **2**. La fonction alcyne est ensuite déprotégée dans une dernière étape par du fluorure de tetrabutylammonium (Bu₄NF) pour former **3**.

Le précurseur organique **7**, est quant à lui, obtenu en quatre étapes (Schéma 4b).³⁹ Ainsi, par réaction entre le 1,6-dibromohexane et le 4-iodophenol, le composé **4** est obtenu.⁴⁰ Ce dernier réagit ensuite avec le thioacétate de potassium pour conduire à **5**. Un couplage de Sonogashira entre le TMSA et **5** permet de former le composé **6** qui porte une fonction alcyne protégée. Cette fonction est ensuite déprotégée en présence de Bu₄NF. Cette dernière réaction conduit au précurseur organique souhaité **7**.

Les deux ligands organiques **3** et **7** possédant des fonctions alcyne libres sont ainsi formés. Le premier possède un groupement thioacétate conjugué au cycle phényle, alors que le second présente une chaîne alkyle entre cette fonction d'accroche et le reste de la molécule.

2.1.3. Synthèse des complexes organométalliques modèles de type [Ru]-S

Nous avons ensuite utilisé ces ligands organiques **3** et **7**, comportant chacun une fonction alcyne vraie, pour les mettre en réaction avec le complexe de ruthénium à 16 électrons **8**, afin de former les complexes de type vinylidène **9** et **10** (Schéma 5).

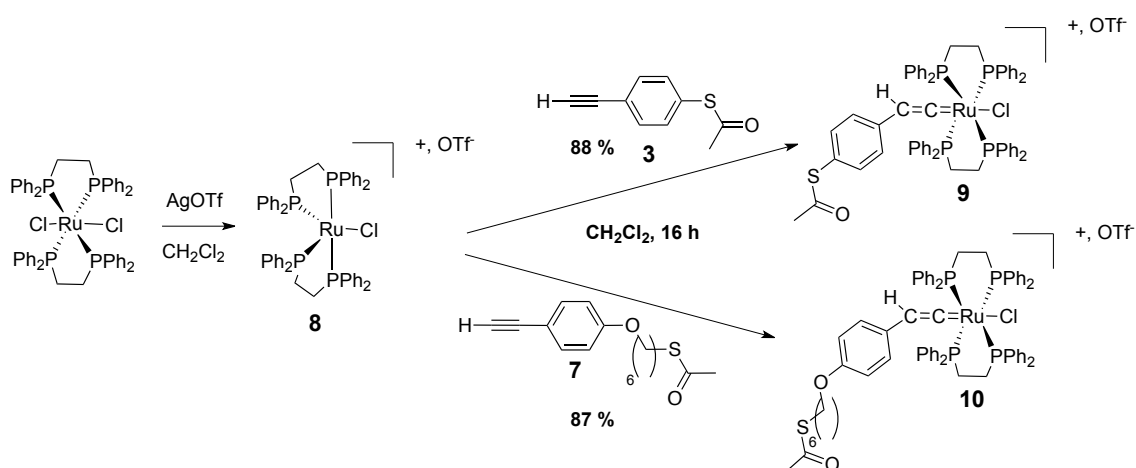


Schéma 5: Synthèse de deux complexes de type vinylidène de ruthénium

Le composé **8** est formé par réaction entre le complexe *trans*-[RuCl₂(dppe)₂] et un sel à anion non coordonnant, le triflate d'argent, qui permet d'éliminer un atome de chlore.

Le complexe est caractérisé par spectroscopie RMN ³¹P avec la présence de deux triplets à $\delta = 57.1$ ppm ($^3J_{PP} = 32$ Hz) et $\delta = 84.9$ ppm ($^3J_{PP} = 32$ Hz) correspondant aux couplages des spins de chacun des atomes de phosphore possédant un environnement différent.⁴¹ Cette espèce, stable à l'air peut ensuite être mise en réaction avec les composés **3** et **7** pour former les deux vinylidènes **9** et **10** respectivement. Ceux-ci sont caractérisés par un seul signal visible sur leurs spectres RMN ³¹P à $\delta = 36.1$ ppm (**9**) et à $\delta = 39.9$ ppm (**10**), ainsi qu'avec leurs vibrations caractéristiques à $\nu = 1705$ cm⁻¹ ($\nu_{C=O}$) et $\nu = 1633$ cm⁻¹ ($\nu_{C=C-Ru}$) (**9**) et $\nu = 1686$ cm⁻¹ ($\nu_{C=O}$) et $\nu = 1642$ cm⁻¹ ($\nu_{C=C-Ru}$) (**10**), révélées par leurs spectres IR

Les composés cibles **11**, **12**, **13** et **14** ont ensuite synthétisés à partir des deux complexes de type vinylidène **9** et **10**, tel que représenté Schéma 6.

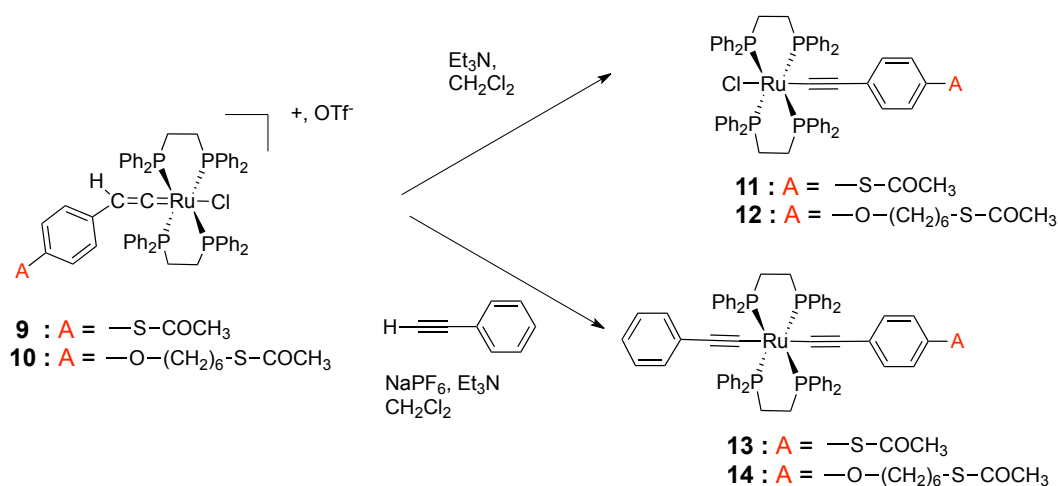


Schéma 6 : Synthèse de deux molécules modèles pour un greffage sur surface

L'action de la triéthylamine sur les vinylidènes **9** et **10** permet leur déprotonation pour former les complexes de type acétylure **11** et **12** (Schéma 7). Leur présence est confirmée par spectroscopie RMN ³¹P avec l'apparition d'un nouveau signal à $\delta = 49.8$ ppm (**11**) et $\delta = 49.7$ ppm (**12**), ainsi que par leurs vibrations caractéristiques (Tableau 2) à $\nu = 2060$ cm⁻¹ ($\nu_{C\equiv C}$) et $\nu = 1704$ cm⁻¹ ($\nu_{C=O}$) (**11**) et $\nu = 2073$ cm⁻¹ ($\nu_{C\equiv C}$) et $\nu = 1690$ cm⁻¹ ($\nu_{C=O}$) (**12**).

La réaction entre les composés **9** et **10** et le phénylacétylène, en présence de triéthylamine et de sel non coordonnant NaPF₆, dans le dichlorométhane, permet de former les complexes de type bis-acétylure **13** et **14** selon le mécanisme déjà décrit dans le chapitre 3. Ceux-ci se caractérisent par la pré-

sence sur leurs spectres RMN ^{31}P respectifs d'un signal à $\delta = 53.8$ ppm (**13**) et $\delta = 53.9$ ppm (**14**) et avec leurs vibrations caractéristiques (Tableau 2) à $\nu = 2054\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$) et $\nu = 1706\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) (**13**) et $\nu = 2061\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$) et $\nu = 1690\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) (**14**).

2.1.4. Études physico-chimiques en solution

Nous avons ensuite étudié les propriétés physico-chimiques de ces complexes (**11**, **12**, **13** et **14**) en solution. La voltampérométrie cyclique (CV) dans le dichlorométhane (0.2 M Bu_4NPF_6), nous a permis de connaître leurs potentiels d'oxydation. Les valeurs des potentiels sont reportées dans le Tableau 1 et les CV caractéristiques sont représentées en Figure 10.

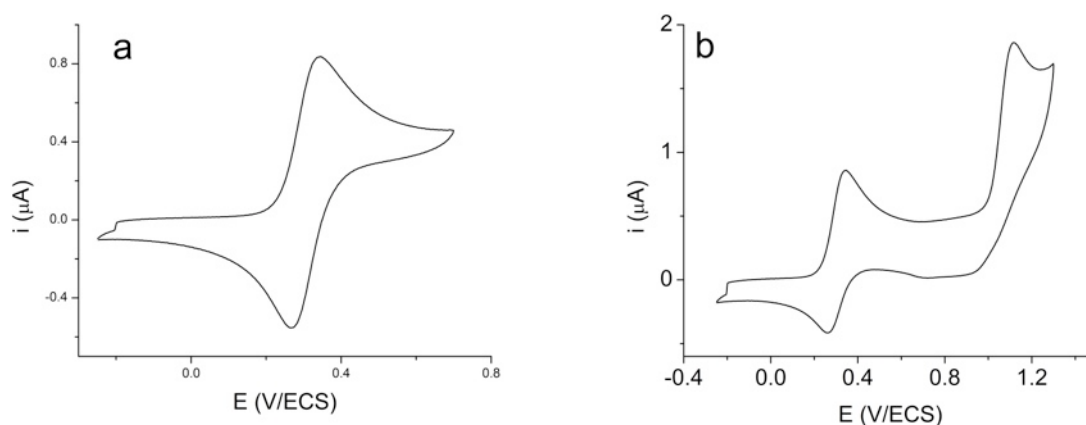


Figure 10 : Voltampérogrammes de **14** dans une solution de Bu_4NPF_6 (0.2 M dans le CH_2Cl_2), réalisés sur une électrode de platine a) balayage de potentiels entre -0.5 et 0.90 V ($\nu = 0.1\text{ V.s}^{-1}$) et b) balayage de potentiels entre -0.5 et 1.45 V ($\nu = 0.1\text{ V.s}^{-1}$)

La vague d'oxydation réversible du système **14**, observée à bas potentiel ($E_{1/2}^{0/+} \approx 0.4\text{ V}$) est liée à l'oxydation du centre ruthénium des complexes. Un processus non réversible est également observé à plus haut potentiel ($E_{p,a} \approx 1.1\text{ V}$), probablement en raison de la forte réactivité du composé dioxydé. L'oxydation à un électron que subissent ces systèmes à bas potentiel est souvent considérée comme impliquant le couple $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ alors que ce processus d'oxydation implique en réalité largement les ligands riches en carbone, ainsi que nous l'avons observé dans l'introduction générale.^{13,42-46}

Par ailleurs, les valeurs des potentiels reportées dans le Tableau 1 sont en accord avec le potentiel d'oxydation du complexe parent *trans*- $[\text{Ru}(\text{dppe})_2(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ ($E_{1/2}^{0/+} = 0.41\text{ V vs ECS}$).⁴⁷ En

prenant en compte les effets donneurs d'électrons des longues chaînes, et accepteurs des courtes, sur les ligands riches en carbones, les potentiels des différents composés sont cohérents.

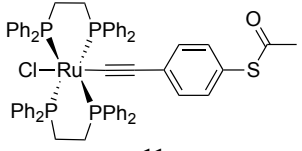
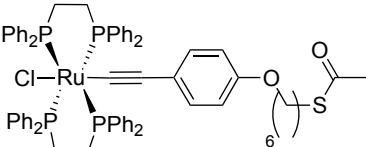
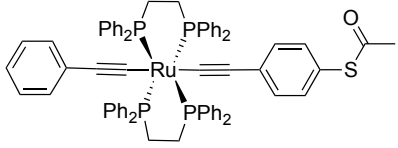
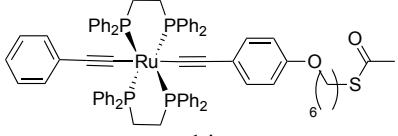
	$E_{1/2}^{0/+}$ (V vs ECS) ^a	$E_{p,a}^{+/2+}$ (V vs ECS)
 <p>11</p>	0.45	1.37
 <p>12</p>	0.31	1.25
 <p>13</p>	0.44	1.26
 <p>14</p>	0.30	1.16

Tableau 1 : Valeurs des potentiels d'oxydation pour les composés 11, 12, 13 et 14 en solution dans une solution de Bu₄NPF₆ (0.2 M dans le CH₂Cl₂), $\nu = 0.1 \text{ V.s}^{-1}$. ^a $\Delta E_p = 60 - 70 \text{ mV}$, $i_{p,a}/i_{p,c} \approx 1$

L'étude des spectres d'absorptions UV-visible des complexes **11**, **12**, **13** et **14** a révélé plusieurs informations. En plus d'une forte bande d'absorption dans la région en dessous de 300 nm (transitions impliquant les ligands dppe), tous les complexes présentent une intense bande avec un fort coefficient d'extinction molaire entre 300 et 350 nm (Tableau 2, Figure 11).

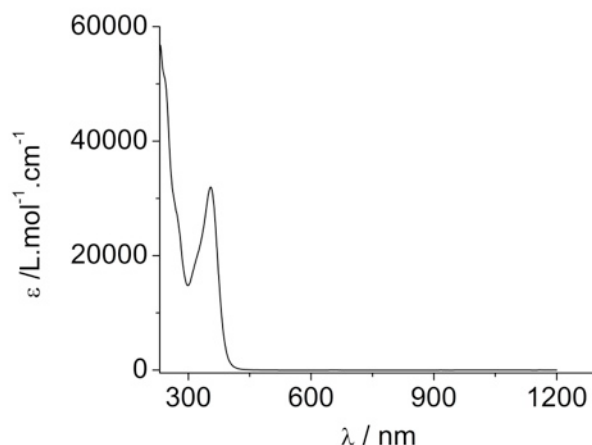


Figure 11 : Spectres d'absorptions UV-visible du complexe 12 dans le dichlorométhane, $[c] \approx 5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

Pour les complexes modèles parents *trans*-[Cl–Ru(dppe)₂–C≡C–C₆H₄–R] (R = NO₂, H, NMe₂),¹³ l'analyse de ces transitions a démontré qu'elles correspondaient à une excitation multi-configuratonnelle, de type MLCT impliquant les orbitales moléculaires (OM) de type $d\pi$ centrées sur le métal et de type π du ligand R. Celle-ci est dirigée vers les orbitales de type π^* , dont la densité électronique est située sur les groupements phényles des ligands du système. Ainsi la transition de type “MLCT” de basse énergie observée pour les spectres des composés **11** à **14** résulte d'un large mélange des orbitales à caractère $d\pi$ centrées sur le ruthénium, avec les OM de type π impliquant des ligands phénylacétylènes. Ainsi, pour les composés considérés ici, elle doit aussi présenter un caractère Ru^{II}($d\pi$)-L(π^*), et une composante intra-ligand (IL) de type π - π^* localisée sur le ligand R, impliquant probablement par ailleurs les orbitales moléculaires π^* des centres phosphores.

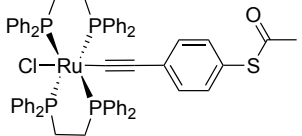
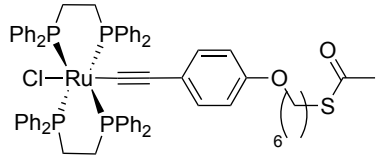
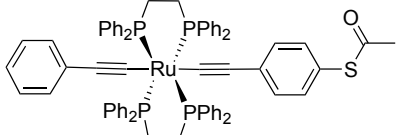
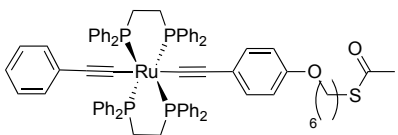
	IR (énergies en cm^{-1})	UV-visible λ_{max} en nm (ϵ en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
 11	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ru}) = 2060$ $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1704$	351 (22702)
 12	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ru}) = 2072$ $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1688$	300 (23200)
 13	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ru}) = 2054$ $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1706$	354 (32000)
 14	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ru}) = 2061$ $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1690$	325 (33000)

Tableau 2 : Données IR obtenus dans des pastilles de KBr et UV-visibles obtenues en solution dans le dichlorométhane, $[c] \approx 5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ relevées pour 11, 12, 13, et 14

2.1.5. Premiers essais de greffages sur des surfaces d'or

Suite aux études de ces complexes en solution, des premières études de greffage de ceux-ci sur des surfaces d'or ont été réalisées avec le Dr. Corinne Lagrost et Mathieu Mears à Rennes. Les premiers tests ont été effectués sur le complexe **12**, possédant une chaîne alkyle longue entre sa fonction thiol et le centre de ruthénium.

Nous avons choisi ce composé pour un premier test de greffage, car les SAMs formées à l'aide de ces fonctions d'accroches sont connues pour être compactes et très denses, du fait des interactions latérales entre chaînes alkyles,⁴⁸ permettant la réalisation de SAMs présentant un très bon recouvrement de la surface métallique.

Les voltampérogrammes ainsi réalisés à différentes vitesses de balayage, pour les surfaces fonctionnalisées avec **12** présentent une vague d'oxydation réversible à $E_{1/2}^{0/+} = 0.32 \text{ V/ECS}$ (Figure 12a), soit un potentiel tout à fait semblable à celui mesuré pour l'espèce en solution.

La courbe présentant la variation du courant du pic d'oxydation, en fonction de la vitesse de balayage a également été réalisée, et permet de calculer la concentration surfacique du complexe **12** sur l'électrode d'or. La valeur ainsi obtenue est $\Gamma = 3,810^{-12} \text{ mol.cm}^{-2}$ (Figure 12b).

Ce résultat est à mettre en relation avec la concentration surfacique théorique, attendue pour une compacité de type 2D, et qui est de $\Gamma_{\text{theo}} = 8,710^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$. La valeur expérimentale est donc inférieure d'un ordre de grandeur à celle attendue théoriquement. En effet, l'encombrement stérique des molécules, ainsi que la rotation des centres métalliques, doit vraisemblablement défavoriser un recouvrement parfait. Par ailleurs, il est probable que les mono-couches obtenues présentent un certains nombre de défauts tels des trous ou des groupes de molécules s'effondrant sur la surface.

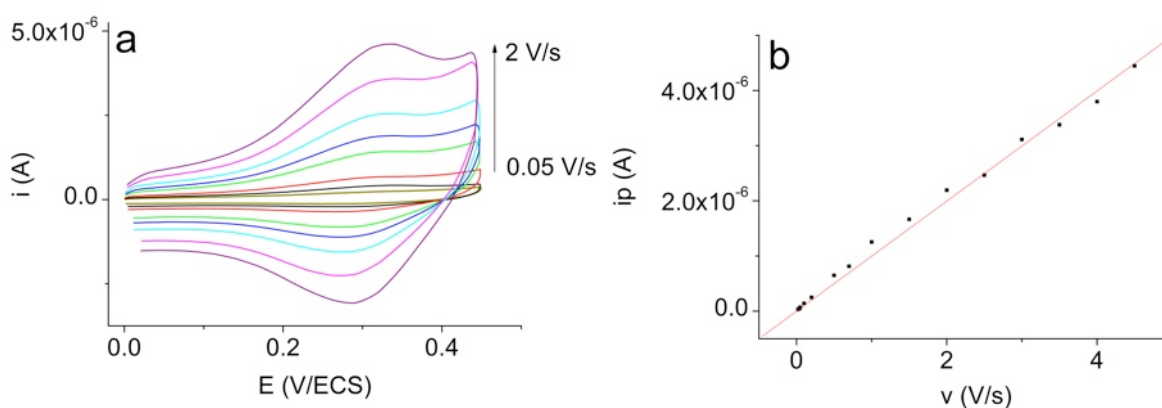


Figure 12 : (a) Voltampérogrammes obtenus à différentes vitesses de balayage avec une électrode d'or fonctionnalisée avec le complexe **12**. L'élaboration de l'électrode a été effectuée dans l'éthanol; variation du courant du pic d'oxydation en fonction de la vitesse de balayage dans le cas du greffage du complexe **10** sur une électrode d'or dans l'éthanol (b).

2.2. SYNTHÈSE ET ÉTUDES EN SOLUTION D'UN COMPOSÉ BIMÉTALLIQUE DE TYPE [RU]-DTE-[RU]-S

Afin de reproduire les propriétés de photochromisme et de cyclisation électrochimique à bas potentiel d'un complexe bimétallique de ruthénium contenant une unité DTE sur une surface métallique, le composé **19o** représenté Figure 13 a été envisagé. Pour ce dernier, et au regard des premiers tests de greffage sur surface effectués pour la molécule **12**, il a été décidé d'utiliser une fonction d'accroche thiol à longue chaîne alkyle pour le complexe représenté Figure 13.

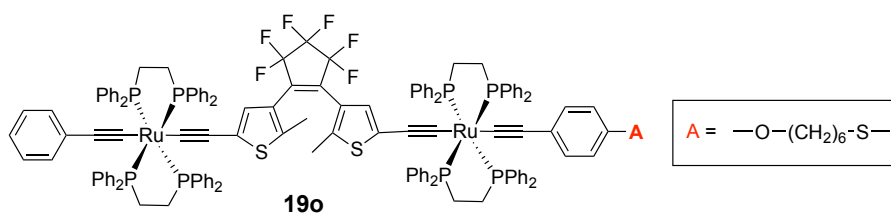


Figure 13 : Composé contenant une unité photochrome et deux centre de ruthénium envisagée pour un greffage sur surface

2.2.1. Schéma rétrosynthétique de la préparation du complexe 19o

Ainsi, le complexe bimétallique de ruthénium **19o** sera préparé lors de la réaction entre un complexe monométallique de ruthénium **18**, contenant une unité DTE portant une fonction alcyne libre, et du complexe de type vinylidène **10** comportant la fonction d'accroche, tel que représentée Schéma 8. Le composé **18** sera obtenu à partir de l'espèce **15** et du DTE **16** dans une réaction de même type. L'espèce photochrome **16** sera, elle, synthétisée après plusieurs réactions de chimie organique à partir du 2-méthylthiophène et du perfluorocyclopentène tel que décrit dans le chapitre précédent.

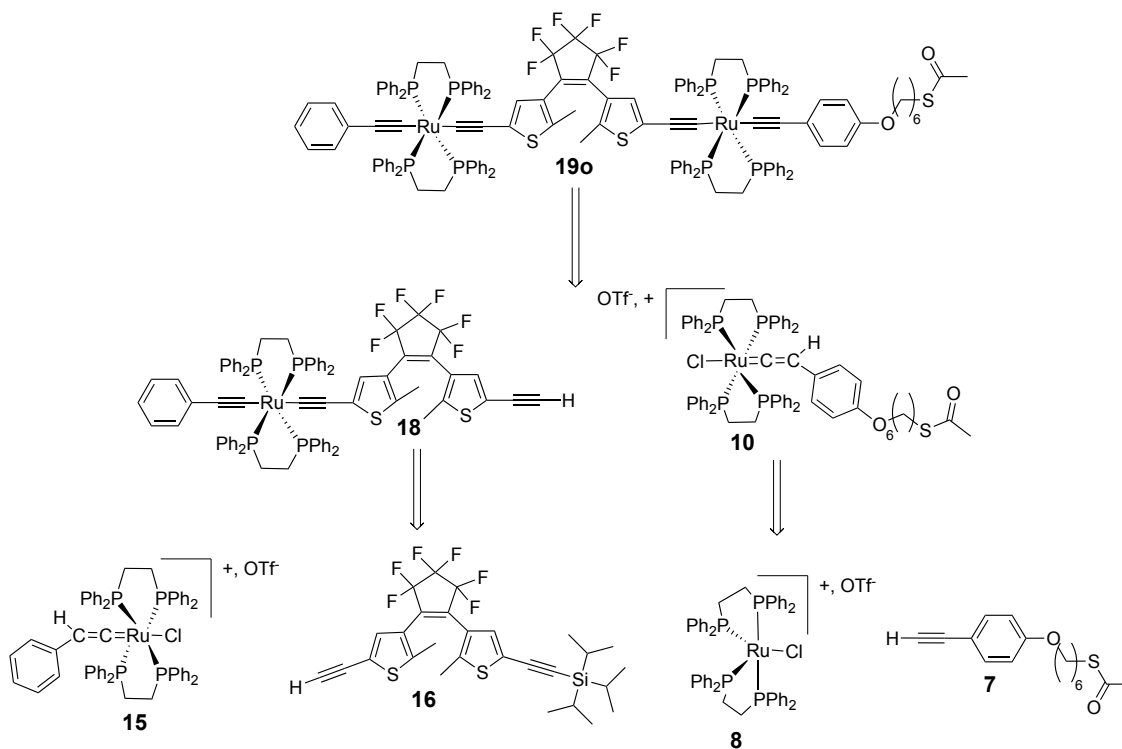


Schéma 8 : Schéma rétrosynthétique pour la préparation du complexe de type [Ru]-DTE-[Ru]-S 19o pour un greffage sur surface

2.2.2. Synthèse du complexe **19o**

L'espèce **19o** comportant deux centres bis-acétylure de ruthénium, une unité DTE et une fonction d'accroche thiol a été obtenu à partir des composés **15**, **16** et **10** après trois étapes réactionnelles représentées Schéma 9.

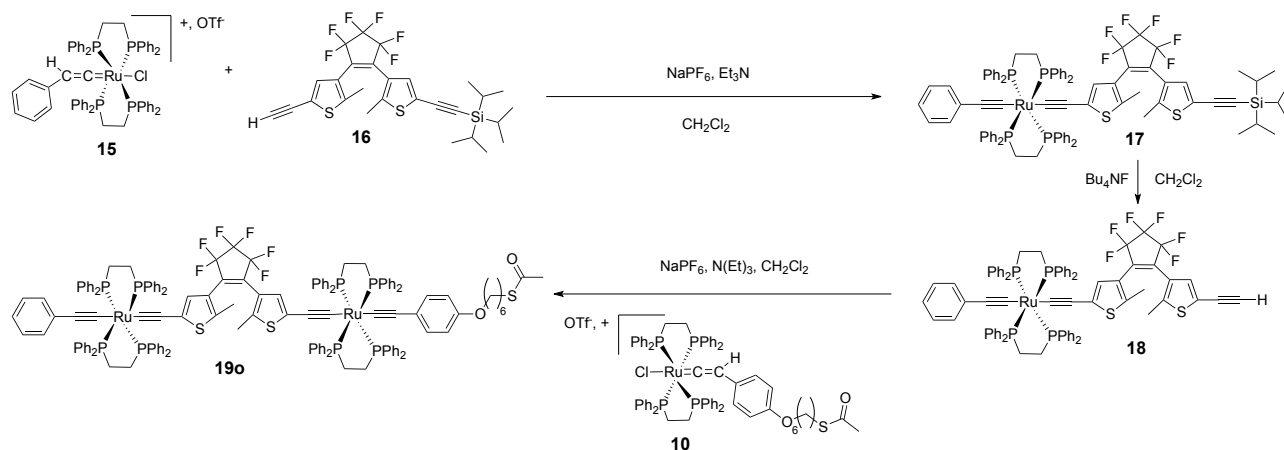


Schéma 9 : Synthèse d'un complexe **19o** de type [Ru]-DTE-[Ru]-S pour un greffage sur surface

Ainsi, en présence de sel non coordonnant NaPF_6 et de base (Et_3N), la réaction entre **15** et **16** permet de former le complexe **17** dans des conditions déjà décrites. Ce dernier se caractérise par un signal unique en spectroscopie RMN ^{31}P à $\delta = 54.9$ ppm, caractéristique de la formation d'un acétylure de ruthénium, ainsi qu'en spectroscopie RMN ^1H avec le signal à $\delta = 6.21$ ppm correspondant au proton du cycle thiophène de l'unité DTE le plus proche du centre de ruthénium. La fonction alcyne de ce dernier est ensuite déprotégée par l'action d'un équivalent de fluorure de terabutylammonium pour former l'espèce **18**, révélée en spectroscopie RMN ^1H avec le signal à $\delta = 3.47$ ppm correspondant au proton de son alcyne terminal. La mise en réaction de ce dernier composé avec le vinylidène **10** en présence de sel non coordonnant NaPF_6 et de base permet d'obtenir le complexe bimétallique **19o**. Ce dernier présente en spectroscopie RMN ^1H le signal caractéristique à $\delta = 2.34$ ppm du groupement méthyle de la fonction thioacétate. Ce composé a par ailleurs été parfaitement caractérisé par spectroscopies RMN (^{31}P , ^1H , ^{13}C), spectroscopie IR, spectrométrie de masse et analyse élémentaire.

2.2.3. Étude du comportement photochrome du complexe de type [Ru]-DTE-[Ru]-S **19o**

Les études de photoisomérisation et électrochimiques ont été réalisées, pour vérifier que l'introduction de la fonction d'ancrage ne modifiait pas les propriétés caractéristiques observées dans cette famille de composés (Schéma 10).⁹

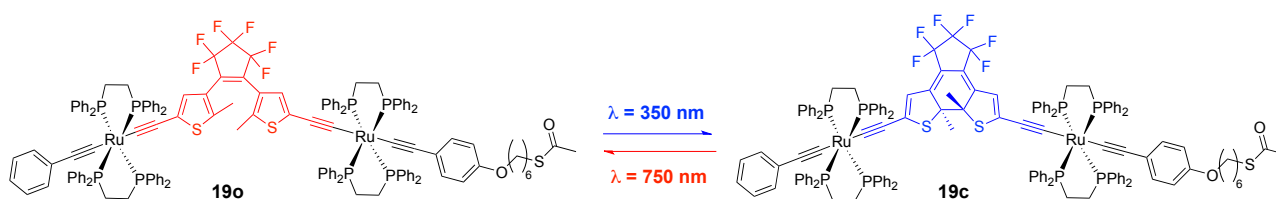


Schéma 10 : Représentation des deux formes obtenues lors de l'étude de photoisomérisation du complexe **19o**

Le comportement photochrome du composé **19o** a ainsi été étudié sous d'irradiations à $\lambda = 350$ nm afin d'évaluer sa fermeture photochimique puis lors d'irradiations à $\lambda = 750$ nm afin d'étudier sa réouverture. La réaction de photoisomérisation de **19o** a tout d'abord été étudiée par spectroscopie d'absorption UV-visible.

Le spectre d'absorption UV-visible du composé **19o** présenté Figure 14a (courbe rouge) présente plusieurs composantes notables. Ainsi, nous pouvons tout d'abord noter une forte bande d'absorption en dessous de 300 nm (attribuée à des transitions impliquant les ligands dppe) de même qu'une intense bande d'absorption avec un fort coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde maximale de $\lambda_{\text{max}} = 352$ nm. De la même manière que pour les composés **11**, **12**, **13** et **14**, cette transition a été attribuée à une excitation multi-configurationnelle, de type MLCT, avec un fort caractère intraligand de type $\pi \rightarrow \pi^*$ impliquant les orbitales de l'unité DTE.⁹

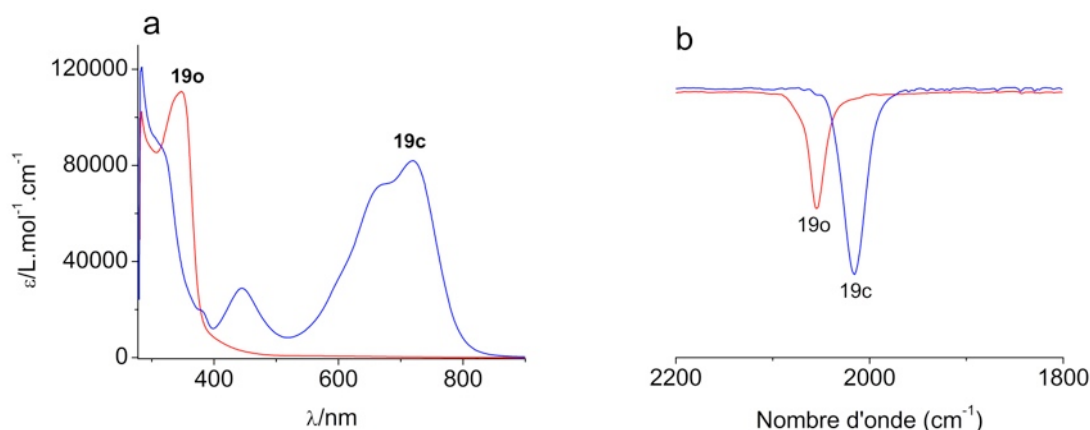


Figure 14 : Spectres d'absorptions UV-visible du complexe **19o** (courbe rouge) et de l'espèce obtenue après irradiation à $\lambda = 350$ nm de **19o** durant 50 minutes (courbe bleue) (toluène, $[c] \approx 5 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹) (a), spectres IR de **19o** (rouge) et de l'espèce obtenue après irradiation à $\lambda = 350$ nm de **19o** durant 50 minutes (bleu) dans une cellule de type OTTLE (1,2-ClCH₂CH₂Cl, $[c] \approx 5 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹) (b)

Une irradiation avec de la lumière UV ($\lambda = 350$ nm) de la cuve de mesure contenant **19o** en solution induit une diminution de l'intensité de la bande d'absorption à $\lambda = 350$ nm, qui se déplace vers $\lambda_{\text{max}} = 310$ nm (Figure 14 a, courbe bleue). Dans le même temps, une large bande d'absorption avec un épaulement à $\lambda = 676$ nm apparaît à $\lambda_{\text{max}} = 717$ nm. On peut noter que de telles larges bandes furent précédemment attribuées aux absorptions de l'unité DTE ($\pi \rightarrow \pi^*$) perturbées par le métal, caractéristiques de différents rotamères du système. Enfin cette solution contenant la forme fermée du système peut, être décolorée par des irradiations avec de la lumière visible ($\lambda = 750$ nm), permettant de retrouver quantitativement le spectre initial (Tableau 3).

De la même manière, l'irradiation d'une cellule fine de type OTTLE contenant **19o** dans le 1,2-1,2-ClCH₂CH₂Cl a permis de suivre par spectroscopie IR le déplacement de la bande de vibration des triples liaisons du système de $\nu = 2054$ cm⁻¹ vers $\nu = 2015$ cm⁻¹ représentée Figure 14b et indiquant la conversion complète de **19o** au terme de la réaction. (Tableau 3).

Ces deux techniques spectroscopiques, employées afin d'effectuer des premières études de photoisomérisation du complexe **19o** ont donc permis de montrer que sous irradiations lumineuses UV, l'espèce **19c** se formait probablement.

	IR (énergies en cm ⁻¹)	UV-visible λ_{max} en nm (ϵ en L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
19o	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ru}) = 2054$ $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1687$	347 (110800)
19c	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ru}) = 2015$ $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1683$	310 (89600), 376 (19960), 444 (28840), 676 (72400), 719 (82920)

Tableau 3 : Données IR dans des pastilles de KBr et UV-visibles en solution dans le toluène, $[c] \approx 5 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ relevées lors d'études de photoisomérisations de **19o**

Afin de compléter et de quantifier parfaitement cette étude, avons-nous choisi de suivre l'évolution de la photoisomérisation de ce complexe par spectroscopies RMN ^{31}P et ^1H .

Ainsi l'étude de la photoisomérisation de **19o** réalisée par spectroscopie RMN ^{31}P dans le C_6D_6 , lors d'irradiation lumineuses UV, a révélé sans ambiguïté la formation de l'espèce **19c** (Figure 15a). En effet, les deux signaux situés à $\delta = 53.8$ et 53.7 ppm et attribués aux déplacements des phosphines des ligands dppe des centres ruthénium, (ici différenciés) subissent à la fin de la réaction un déplacement à $\delta = 53.1$ ppm (Tableau 4). Cette même étude de photoisomérisation de **19o** suivie par spectroscopie RMN ^1H (Figure 15 b) a révélé un déplacement vers les champs plus forts pour les signaux des protons situés sur les cycles thiophènes de $\delta = 6.74$ ppm (**19o**) à 5.68 ppm (**19c**). De même, un déplacement vers les champs plus faibles a été observé pour les protons des groupements méthyles de $\delta = 2.00$ ppm à 2.66 ppm (Tableau 4).

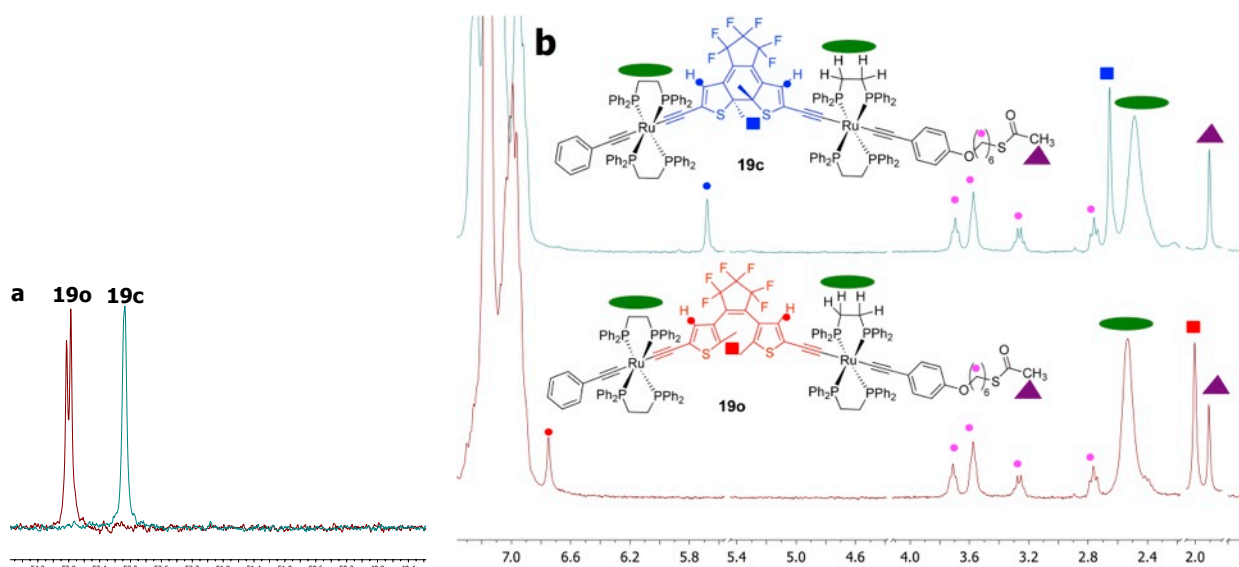


Figure 15 : Superposition des spectres RMN ^{31}P réalisés lors de l'isomérisation de **19o** en **19c** dans le C_6D_6 (a) et spectres RMN ^1H (sélections) réalisés dans le C_6D_6 lors de l'étude de photoisomérisation de **19o** en **19c**

	RMN ^{31}P : δ (ppm)	RMN ^1H : δ (ppm)	
	(dppe)	CH (DTE)	CH ₃ (DTE)
19o	53.8 53.7	6.74	2.00
19c	53.1	5.68	2.66

Tableau 4: Données RMN ^1H et ^{31}P relevées dans le C_6D_6 pour les composés **19o** et **19c** lors d'études de photoisomérisation

2.2.4. Étude de l'oxydation électrochimique du complexe **19o**

Nous avons ensuite étudié la réponse de **19o** en voltampérométrie cyclique, de façon à savoir si l'oxydation des centres organométalliques du système allait permettre une électrocyclisation de l'unité DTE, de même que pour le composé parent bimétallique (Schéma 11).⁹

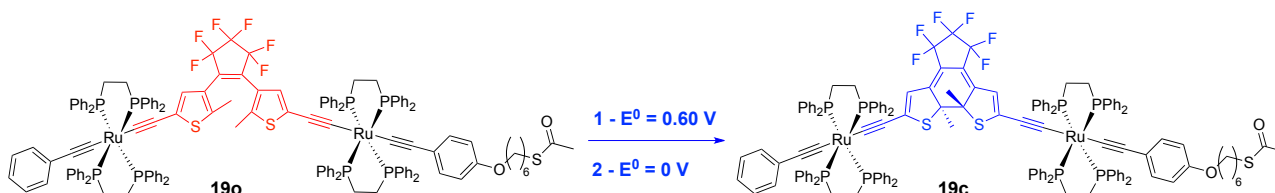


Schéma 11 : Représentation de la cyclisation électrochimique du complexe **19o**

Nous avons ainsi observé que le complexe **19o** montrait un comportement semblable à celui du composé parent.⁹ En effet, tel qu'illustré sur le voltampérogramme de la Figure 16a (tracés verts et rouges), lors de balayages réalisés à faibles vitesses ($v = 0.1 \text{ V.s}^{-1}$), le voltampérogramme de **19o** présente deux vagues proches partiellement réversibles localisées approximativement à $E_{p,a}^{0/2+} = 0.5 \text{ V}$ vs ECS. Celles-ci sont typiques de l'oxydation à un électron des deux centres acétylures de ruthénium. Leurs potentiels sont proches, ils suggèrent une oxydation légèrement différenciée des deux fragments organométalliques de ruthénium. Consécutivement, deux nouveaux systèmes redox séparés apparaissent à des potentiels moins positifs sur la vague de retour, ainsi que sur le balayage suivant à $E_{1/2}^{0/+} = 0.06 \text{ V}$ et $E_{1/2}^{+/2+} = 0.19 \text{ V}$ vs ECS. Ceux-ci sont identiques à ceux observés après des irradiations à $\lambda = 350 \text{ nm}$ d'une cellule contenant ce composé et conduisant à **19c**.

Lorsque l'on élargit l'échelle de balayage des potentiels, on s'aperçoit que deux signaux supplémentaires partiellement réversibles apparaissent à $E_{p,a} = 1.15 \text{ V}$ et $E_{p,a} = 1.24 \text{ V}$ (Figure 16b, tracés rouges et verts). Ces valeurs sont proches du potentiel d'oxydation usuel d'unités DTE organiques déjà reporté,⁴⁹⁻⁵⁷ ainsi que du second potentiel irréversible observé pour les composés **11**, **12**, **13** et **14**. Lors de balayages retours et des suivants, de nouveaux systèmes redox sont observés à plus bas potentiels et sont caractéristiques de l'oxydation de l'unité DTE alors électrocyclisée, tel que cela se produit lors des fermetures électrochimiques de ce type d'unités photochromes organiques.^{56,58,59}

Le voltampérogramme complet de **19c** (Figure 16b, tracé bleu) présente en effet quatre vagues d'oxydations, caractéristiques de l'oxydation des deux acétylures de ruthénium conjugués du système à $E_{1/2}^{0/+} = 0.06$ et $E_{1/2}^{+/2+} = 0.19 \text{ V}$, alors que les deux dernières à $E_{p,a2} = 1.15$ et $E_{p,a3} = 1.24 \text{ V}$ sont évocatrices des centres DTE fermés, ainsi que des processus d'oxydation que les acétylures de ruthénium à haut potentiel.⁴⁹⁻⁵⁷

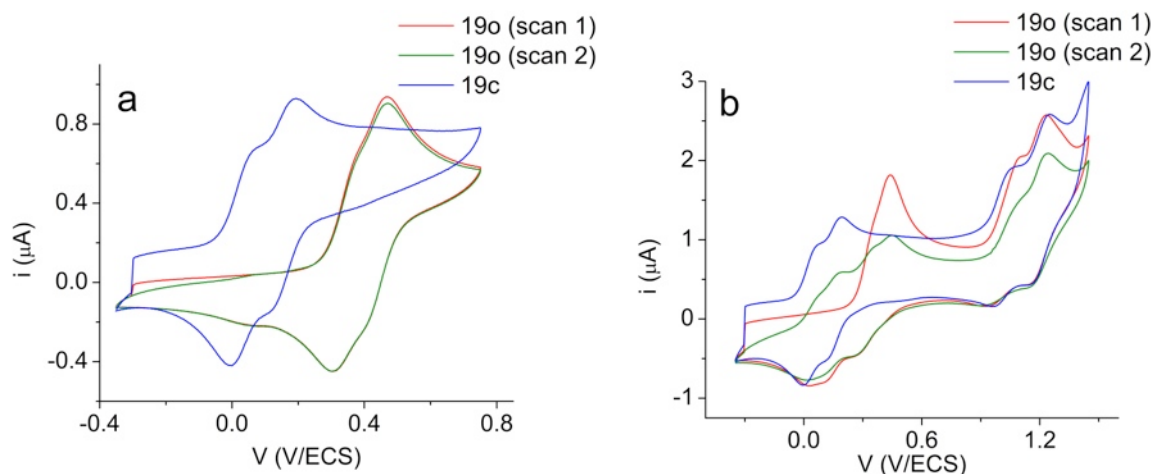


Figure 16 : Voltampérométries obtenues dans une solution de Bu_4NPF_6 (0.2 M dans le CH_2Cl_2), réalisés sur une électrode de platine, a) de **19o** (rouge et vert) et de **19c** (obtenu après irradiations à $\lambda = 350$ nm) (bleu) balayage de potentiels entre -0.4 et 0.8 V ($v = 0.1 \text{ V.s}^{-1}$), b) de **19o** (rouge et vert) et de **19c** (obtenu après irradiations à $\lambda = 350$ nm) (bleu) balayage de potentiels entre -0.35 et 1.45 V ($v = 0.1 \text{ V.s}^{-1}$)

Ainsi, toutes ces caractéristiques électrochimiques du complexe **19o** indiquent la fermeture électrochimique de l'unité DTE à environ 0.40 V (Tableau 5).

	$E_{p,a1}^{0/2+}$	$E_{p,c1}$	$E_{p,a2}$	$E_{p,a3}$
19o	0.46	0.30	1.15	1.26
	$E_{1/2}^{0/+ \text{ a}}$	$E_{1/2}^{+/2+ \text{ a}}$	$E_{p,a2}$	$E_{p,a3}$
19c	0.06	0.19	1.11	1.28

Tableau 5: Valeurs des potentiels d'oxydations (V vs ECS) des composés **19o**, et de **19c** dans une solution de Bu_4NPF_6 (0.2 M dans le CH_2Cl_2), $v = 0.1 \text{ V.s}^{-1}$. $^a \Delta E_p = 60 - 70 \text{ mV}$, $i_{p,a}/i_{p,c} = 1$

2.3. TENTATIVE DE PRÉPARATION D'UN COMPLEXE DE TYPE [RU]-DTE-S

Dans l'optique de photo-moduler la vitesse du transfert d'électron entre une surface d'or et un centre redox, la préparation de la molécule représentée Figure 17 a été envisagée.

Cette dernière contient donc un centre redox de type acétylure de ruthénium, une unité DTE pour réaliser une commutation de la conjugaison électronique et une fonction d'accroche de type thiol possédant une chaîne longue alkyle, liée par un pont organique au composé photochrome. Le choix de cette dernière a été effectuée de la même façon que pour **19o**, après les premiers tests de greffage sur surface, pour garantir une adaptation optimale sur la surface métallique

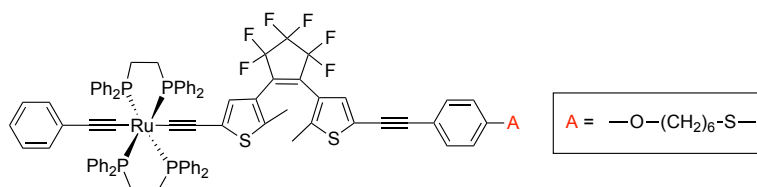


Figure 17 : Molécule contenant un centre de ruthénium ainsi qu'une fonction d'accroche de type thiol reliée par un pont organique à l'unité DTE

2.3.1. Première voie de synthèse envisagée

La première voie de synthèse envisagée pour ce complexe représenté Schéma 12 consiste en un couplage de Sonogashira. Afin de se prémunir de tout phénomène d'homocouplage, entre le composé **18** portant une fonction alcyne libre et le ligand organique iodé **5** possédant une fonction thiol à longue chaîne alkyle, le complexe de palladium utilisé est du Pd(0) et aucun sel de cuivre n'est introduit.

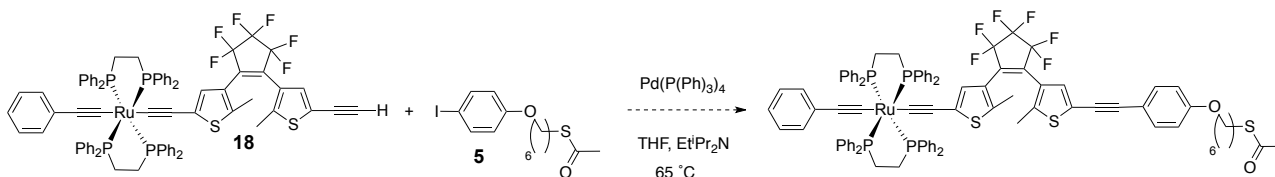


Schéma 12 : Schéma de synthèse du composé de type [Ru]-DTE-S

Malheureusement, ce couplage n'a pas été satisfaisant, dans la mesure où peu de produit désiré n'a formé et qu'une majorité du produit obtenu a quand même été le produit d'homocouplage. En effet, le spectre RMN ^1H du mélange réactionnel obtenu confirme la disparition du signal à $\delta = 3.47$ ppm du proton de l'alcyne libre du composé **18**, mais l'intensité des signaux caractéristiques de la chaîne alkyle est très faible (tel celui du groupement méthyl de la fonction thioacétate à $\delta = 2.34$ ppm).

2.3.2. Seconde voie de synthèse envisagée

Le couplage entre les composés **7** et **5** pourrait quand même être réalisé en utilisant d'autre conditions de couplage et un autre catalyseur de palladium. En effet une méthode de couplage utilisée par *Soheili et coll.* a permis de réaliser un couplage entre du phénylacétylène et le *para*-bromoanisole à

l'aide du catalyseur de palladium $(\text{AllylPdCl})_2$ en présence de *terbutylphosphine* $(\text{P}(t\text{-Bu})_3)$ et de *piperidine*, sans la formation du produit d'homocouplage et dans un rendement de 82 % tel représenté Schéma 13.⁶⁰ Nous pouvons espérer que ces conditions de couplage appliquées à **5** et **7** puissent permettre de former le composé désiré.

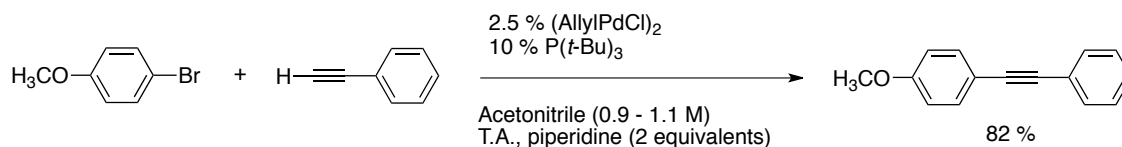


Schéma 13 : Représentation de conditions de couplages permettant de coupler le phénylacétyène et le *para*-bromoanisole

3. PHOTO-MODULATION DE LA CONDUCTIVITÉ DE JONCTIONS MOLÉCULAIRES

Comme décrit plus haut, dans le but d'obtenir une photo-modulation réversible de la conductivité de jonction moléculaire, nous avons choisi de préparer la molécule dessinée Figure 18.

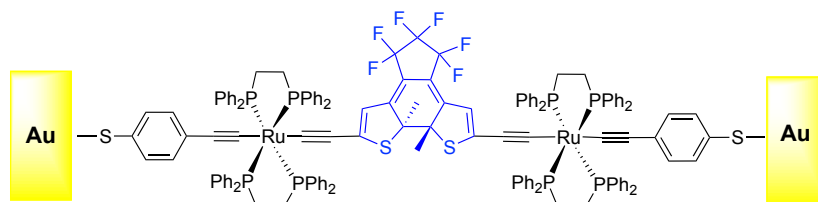


Figure 18 : Représentation du composé bimétallique contenant un DTE pour une adaptation dans une jonction moléculaire

Les fonctions d'accroche aux surfaces d'or sont ici de type thiol. Elles sont conjuguées au système, afin de permettre une parfaite communication électronique entre le système et les électrodes métalliques et ainsi une meilleure conductivité.

3.1. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES EN SOLUTION D'UN COMPLEXE BIMÉTALLIQUE DE RUTHÉNIUM DE TYPE S-[Ru]-DTE-[Ru]-S

3.1.1. Schéma rétrosynthétique pour la préparation du complexe **24o** de type S-[Ru]-DTE-[Ru]-S

Ce composé sera préparé à partir d'une unité DTE contenant deux fonctions alcyne libre **23** et du complexe de type vinylidène **9** contenant une fonction d'accroche thioacétate (Schéma 14).

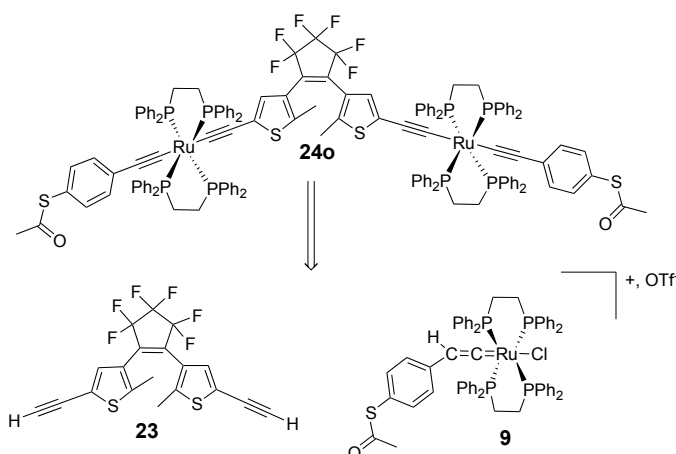


Schéma 14 : Schéma rétrosynthétique pour la préparation d'un complexe de type [Ru]-DTE-[Ru]

3.1.2. Synthèse du complexe **24o**

L'unité DTE **23** contenue dans le complexe **24o** est préparée selon un mode opératoire décrit dans la littérature (Schéma 15).⁶¹ Une dibromation du 2-méthylthiophène permet de former le composé **20**. Un couplage de type Sonogashira entre ce dernier et le TMSA engendre la formation de l'espèce **21**. Une lithiation à l'aide de *n*-Butyllithium à - 78 °C de ce dernier dérivé bromé permet de former in-situ une espèce anionique réactive. Deux équivalents de cette dernière espèce peuvent effectuer de façon successive une attaque nucléophile sur le perfluoropentène pour former le composé **22**. Les deux fonctions alcynes de ce dernier sont déprotégées à l'aide de fluorure de téra-butylammonium pour former l'espèce **23**, caractérisée en spectroscopie RMN ¹H par la présence d'un signal à $\delta = 3.14$ ppm, pour les deux protons des fonctions alcynes.

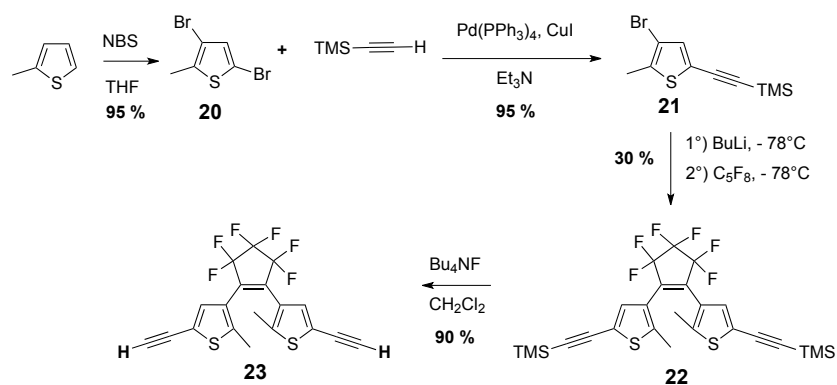


Schéma 15 : Synthèse d'une unité DTE portant deux fonctions alcynes vraies

Cette dernière espèce photochrome **23** est ensuite mise en réaction avec le complexe de type vinyldène **9** en présence de sel non coordonnant NaPF_6 et de base (Et_3N) afin de former le composé **24o**, dans les mêmes conditions que celles ayant été utilisées pour la formation des autres acétylures de ruthénium décrits dans ce chapitre (Schéma 16).

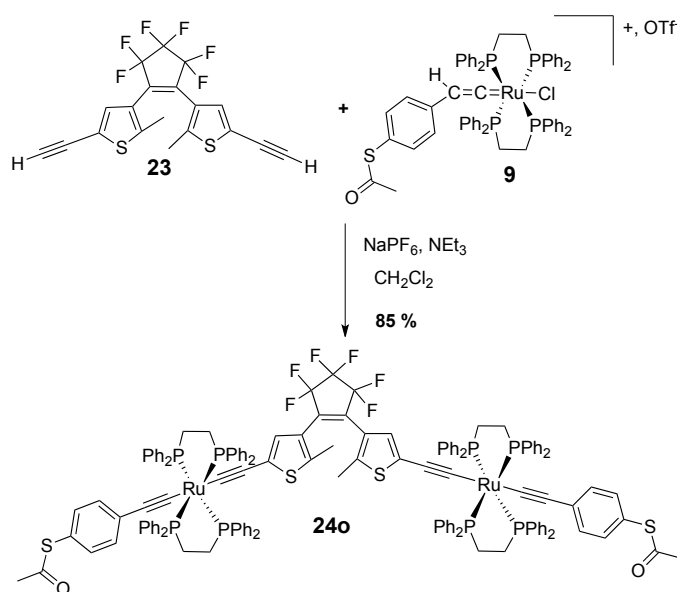


Schéma 16 : Synthèse d'un complexe de type S-[Ru]-DTE-[Ru]-S pour une modulation de conductivité

Ce dernier composé a été caractérisé à l'aide de la spectroscopie RMN ^{31}P . En effet, le spectre présente un signal à $\delta = 53.6$ ppm, caractéristique des deux centres acétylure équivalents. Le spectre RMN ^1H du composé met en avant un signal à $\delta = 6.27$ ppm, correspondant au proton le plus proche du centre de ruthénium du cycle thiophène de l'unité DTE. On peut aussi noter la présence du signal à $\delta = 2.44$ ppm du groupement méthyle de la fonction thioacétate.

Une fois le composé **24o** préparé et caractérisé par RMN (^{31}P , ^1H , ^{13}C), spectroscopies IR, de masse et analyse élémentaire, les études de photoisomérisation et électrochimiques ont été réalisées, afin de vérifier que ce composé conservait bien les caractéristiques propres à cette famille de complexes bimétalliques (Schéma 17).⁹

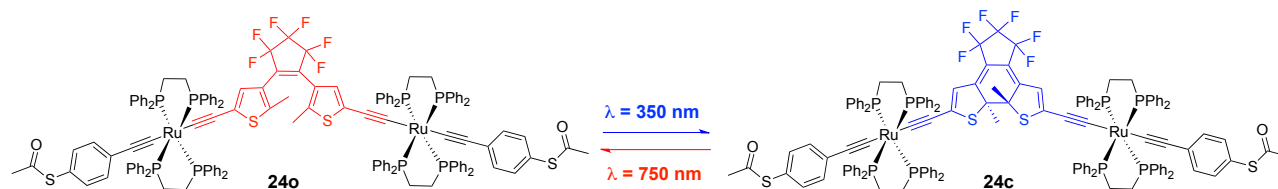


Schéma 17 : Représentation des deux formes obtenues lors de l'étude de photoisomérisation du complexe **24o**

3.1.3. Étude du comportement photochrome du complexe **24o**

De façon similaire aux complexes **19o**, le spectre d'absorption UV-visible du composé **24o** présenté Figure 19 (courbe rouge) et réalisé dans le toluène, présente plusieurs composantes notables. Ainsi, nous pouvons noter une intense bande d'absorption avec un fort coefficient d'extinction molaire à $\lambda_{\text{max}} = 352 \text{ nm}$. Cette transition a été assimilée à une excitation multi-configurationnelle, de type MLCT, possédant un fort caractère intra-ligand dont les transitions énergétiques de type $\pi \rightarrow \pi^*$ sont centrées sur les orbitales de l'unité DTE.⁹

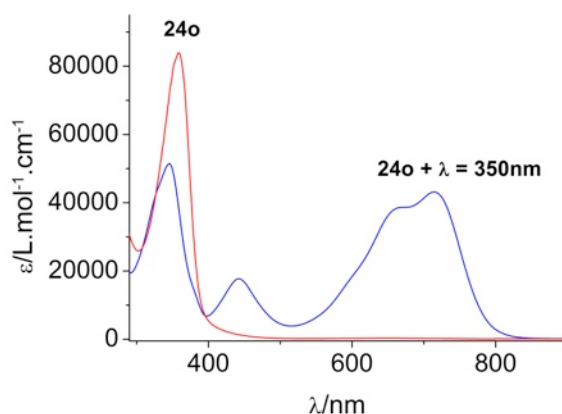


Figure 19 : Spectres d'absorptions UV-visible du complexe **24o** (courbe rouge) et de l'espèce obtenue après irradiation à $\lambda = 350 \text{ nm}$ de **24o** durant 50 minutes (courbe bleue) (toluène, $[c] \approx 5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$)

Des irradiations avec de la lumière UV ($\lambda = 350 \text{ nm}$) induisent une diminution de l'intensité de la bande d'absorption à $\lambda = 359 \text{ nm}$, qui se déplace vers $\lambda_{\text{max}} = 336 \text{ nm}$. Dans le même temps, une

large bande d'absorption avec un épaulement à $\lambda = 673$ nm apparaît à $\lambda_{\text{max}} = 717$ nm, toujours attribué aux absorptions de l'unité DTE fermée (de type $\pi \rightarrow \pi^*$) de **24c**. Enfin cette solution contenant la forme fermée du système peut, de même que pour son homologue **19o**, être décolorée par des irradiations avec de la lumière visible (750 nm). Ceci permet de retrouver quantitativement le spectre initial de l'espèce **24o** (Tableau 6).

	UV-visible λ_{max} en nm (ϵ en L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
24o	359 (83800)
24c	346 (54894), 442 (18900), 673 (40800), 717 (45200)

Tableau 6: Données IR (pastilles de KBr) et UV-visibles en solution dans le toluène, $[c] \approx 5 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ relevées lors d'études de photoisomérisations de **24o**

L'étude de la photoisomérisation de **24o** lors d'irradiations lumineuses UV et suivies par spectroscopie RMN ³¹P, a révélé sans ambiguïté la conversion complète de l'espèce **24o** vers sa forme complètement fermée **24c** (Figure 20a). En effet, le signal situé à $\delta = 54.7$ ppm, et attribué aux déplacements des phosphines des ligands dppe du composé, subissent lors de la réaction un déplacement vers champs plus forts à $\delta = 52.8$ ppm (Tableau 7).

L'étude de photoisomérisation de **24o** a également été suivie par spectroscopie RMN ¹H (Figure 20b). Celle-ci a révélé un déplacement vers des champs plus forts des signaux correspondants aux protons situés sur les cycles thiophènes de $\delta = 6.77$ ppm (**24o**) à 5.73 ppm (**24c**). De même, un déplacement vers les champs plus faibles a été observé pour les protons des groupements méthyles de $\delta = 2.00$ ppm à 2.64 ppm (Tableau 7).

L'étude de photoisomérisation réalisée en solution de cette espèce a donc démontrée une transformation complète et réversible de la forme ouverte vers la forme fermée de l'unité DTE du système.

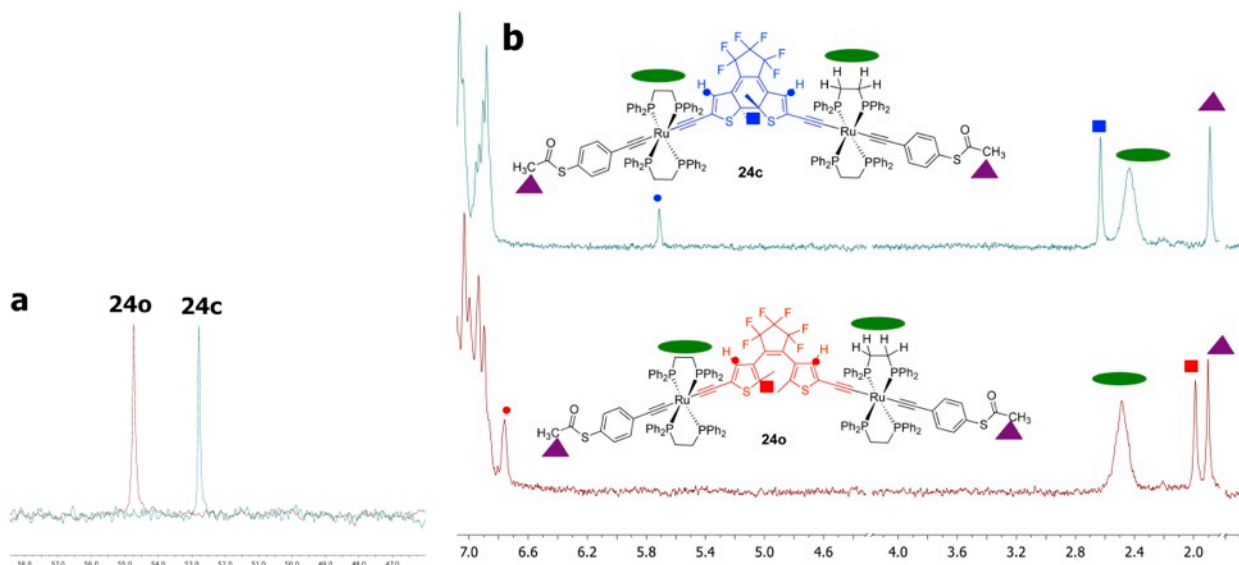


Figure 20 : Superposition des spectres RMN ^{31}P réalisés lors de l'isomérisation de **24o** en **24c** dans le C_6D_6 (a) et spectres RMN ^1H (sélections) réalisés dans le C_6D_6 lors de l'étude de photoisomérisation de **24o** en **24c**(b)

	RMN ^{31}P : δ (ppm)	RMN ^1H : δ (ppm)	
	(dppe)	CH (DTE)	CH_3 (DTE)
24o	54.7	6.77	2.00
24c	52.8	5.73	2.64

Tableau 7 : Données RMN ^1H et ^{31}P relevées pour les composés **24o** et **24c** lors d'études de photoisomérisations dans le C_6D_6

3.1.4. Étude de l'oxydation électrochimique en solution du complexe **24o**

Nous avons ensuite étudié la réponse électrochimique de **24o** (CV), de façon à confirmer si l'oxydation des centres organométalliques de ruthénium du système allait permettre l'électrocyclisation de l'unité DTE du système (Schéma 18).

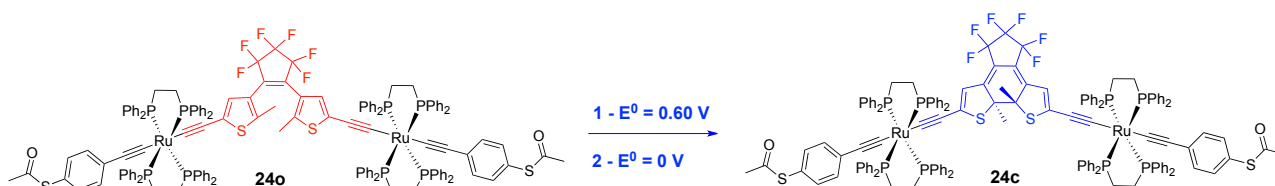


Schéma 18 : Représentation de la cyclisation électrochimique du complexe **24o**

Nous avons ainsi observé pour le complexe **24o**, qu'il présentait un comportement semblable à celui de **19o**. En effet, tel qu'illustré sur la Figure 21a (tracé rouge), lors de balayages réalisés à faibles vitesses (0.1 V.s^{-1}), le voltampérogramme de **24o** présente une vague partiellement réversible localisée à $E_{p,a}^{0/2+} = 0.53 \text{ V}$ vs ECS. Celle-ci est typique de l'oxydation des deux systèmes de type acétyle de ruthénium. Consécutivement, deux nouveaux systèmes redox séparés apparaissent à des potentiels moins positifs sur la vague de retour, ainsi que sur le balayage suivant à $E_{1/2}^{0/+} = 0.06 \text{ V}$ et $E_{1/2}^{+/2+} = 0.19 \text{ V}$ vs ECS. Ceux-ci sont donc similaires à ceux observés pour **24c**, obtenus par irradiation de **24o**.

Lorsque l'on agrandit l'échelle de balayage des potentiels, on s'aperçoit qu'un signal supplémentaire partiellement réversible apparaît à $E_{p,a2} = 1.33 \text{ V}$ (Figure 21b, tracé rouge).

Le voltampérogramme complet de **24c** obtenu après des irradiations avec de la lumière UV (Figure 21b, tracé bleu) présente trois vagues d'oxydations, caractéristiques de l'oxydation des deux acétyles de ruthénium conjugués du système, alors que la dernière est évocatrice de celle des centres DTE fermés.⁴⁹⁻⁵⁷

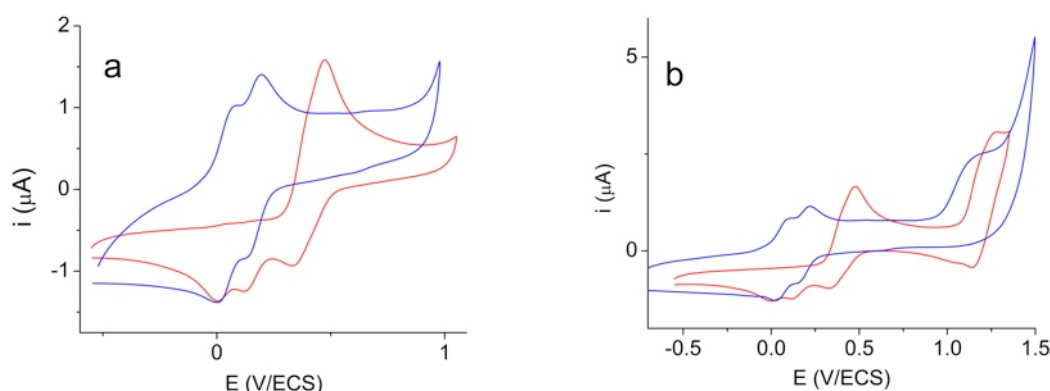


Figure 21 : Voltampérogrammes obtenus dans une solution de Bu_4NPF_6 (0.2 M dans le CH_2Cl_2), et réalisés sur une électrode de platine a) de **24o** (rouge) et de **24c** (obtenu après irradiations à $\lambda = 350 \text{ nm}$) (bleu), balayage en potentiels entre -0.55 et 1.05 V ($v = 0.1 \text{ V.s}^{-1}$) b) de **24o** (rouge) et de **24c** (bleu) balayage en potentiels entre -0.70 et 1.50 V ($v = 0.1 \text{ V.s}^{-1}$)

Ainsi, toutes les caractéristiques électrochimiques obtenues pour le complexe **24o** indiquent la fermeture de l'unité DTE à environ $E = 0.55 \text{ V}$ (Tableau 8).

	$E_{p,a1}^{0/2+}$	$E_{p,c1}$	$E_{p,a2}$
24o	0.53	0.39	1.33
	$E_{1/2}^{0/+ a}$	$E_{1/2}^{0/+ a}$	$E_{p,a}$
24c	0.06	0.19	1.16

Tableau 8: Valeurs des potentiels d'oxydations (V vs ECS) des composés **24o** et de **24c** dans une solution de Bu_4NPF_6 (0.2 M dans le CH_2Cl_2), $v = 0.1 \text{ V.s}^{-1}$. ^a $\Delta E_p = 60 - 70 \text{ mV}$, $i_{p,a}/i_{p,c} = 1$

Par ailleurs, les modifications des bandes de vibrations des liaisons de type acétylure de **24o** furent également étudiées lors d'une étude de spectro-électrochimie infrarouge (Figure 22), dans une cellule électrochimique fine et transparente (OTTLE) dans le dichloroéthane (0.2 M Bu₄NPF₆).

Ainsi, lors d'une oxydation électrochimique à $E_{1/2} = 0.72$ V, la disparition de la bande de vibration classique des acétylures à $\nu = 2054$ cm⁻¹ est observée, avec l'émergence simultanée d'une bande d'intensité similaire à $\nu = 1929$ cm⁻¹. Ce comportement est en accord avec la participation de chacun des acétylures dans le processus d'oxydation, provoquant l'affaiblissement des liaisons C≡C. Après réduction, une nouvelle bande de vibration à $\nu = 2016$ cm⁻¹ est observée, avec la disparition de la bande à $\nu = 1929$ cm⁻¹. Cette nouvelle signature spectrale est caractéristique de la formation de **24c** en raison de la fermeture électrochimique du DTE. Il est à noter qu'une oxydation supplémentaire de cette solution pour former **24c**²⁺ se traduit par l'obtention d'un spectre identique à celui obtenu lors de la première oxydation, montrant que la fermeture est rapide à l'échelle de temps de la mesure (Tableau 9).

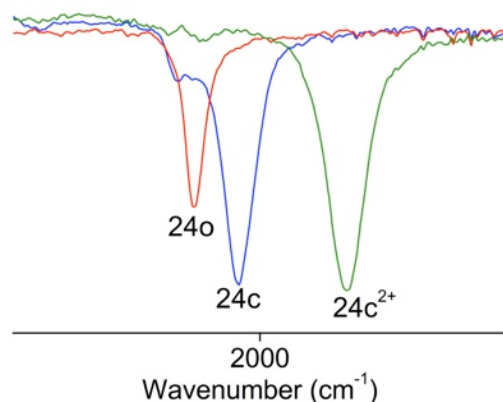


Figure 22 : Spectres IR obtenus dans une solution de Bu₄NPF₆ (0.2 M dans le 1,2-C₂H₄Cl₂), à l'intérieur d'une cellule de type OTTLE avec une électrode de platine lors d'une étude spectroélectrochimique de **24o**

	IR (énergies en cm ⁻¹)
24o	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ru}) = 2054$ $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1733$
24c ²⁺	$\nu(\text{C}=\text{C}-\text{Ru}) = 1929$ $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1712$
24c	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ru}) = 2016$ $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1713$

Tableau 9: Données IR relevées dans une solution de Bu₄NPF₆ (0.2 M dans le 1,2-C₂H₄Cl₂) dans une cellule de type OTTLE lors d'une étude spectroélectrochimique du composé **24o**

Le comportement global de **24o** est donc comparable à ceux de **19o** et du composé bimétallique modèle.⁹ Celui-ci présente une réponse à des stimuli lumineux et électrochimiques afin de cycliser l'unité DTE du système, et par ailleurs possède des fonctions d'accroches de type thiol, pour permettre son intégration entre deux électrodes d'or au sein de jonctions moléculaires pour des mesures de conductivité.

3.2. FORMATION DE JONCTIONS MOLÉCULAIRES DE TRANSPORT CONTENANT **24o** ET ÉTUDES THÉORIQUES PERMETTANT DE RATIONALISER LEUR COMPORTEMENT

Le composé **24o** a ensuite été inséré dans des nanogaps préparés à partir de la technique OWL, afin de réaliser des jonctions moléculaires (MTJs). La photo-modulation de la conductivité de celles-ci a été étudiée par l'équipe du Pr. Xiaodong Chen à Singapour. Des calculs théoriques afin d'évaluer les géométries de chacune des deux formes ouvertes et fermées de **24** et de comprendre la réorganisation géométrique de celui-ci sous irradiation ont été réalisés par le Dr. Karine Costuas. Les Drs. Victor Geskin et Jérôme Cornil, ont enfin effectué des calculs théoriques de transmittance, de manière à rationaliser le processus de conductivité des deux formes de **24** après son intégration dans les MTJs. Nous présenterons ici les principaux résultats.

3.2.1. Études théoriques des conformations moléculaires ainsi que des structures électroniques de **24**

Des études théoriques des conformations moléculaires et des structures électroniques de **24** furent donc réalisées, de manière à envisager son comportement une fois son intégration réalisée au sein des dispositifs de mesure de conductivité.

Différents arrangements géométriques tri-dimensionnels, relatifs à une modification de la conformation de l'unité DTE de **24o**, ont été observés lors de l'optimisation géométrique de structure simplifiées de **24o** et **24c** (les groupements phényles des ligands dppe ont été remplacés par des atomes d'hydrogène), tel que représenté Figure 23a.⁶² Il a été observé, lors de l'étude de ces structures, que le squelette de **24o** présente un angle d'environ 135° entre les deux bras acétylures (lignes droites projetées) avec une distance de 33.1 Å entre les deux atomes de soufre terminaux.

Par ailleurs, la longueur totale de **24c** s'est révélée être légèrement plus étendue que celle de **24o**, avec une distance de 34.2 Å entre les deux atomes d'ancrage, et un angle de 158° entre les deux chaînes conjuguées. Les deux molécules peuvent être incluses dans des cylindres de même circonférence (environ 15.2 Å), en prenant l'axe S-S comme référence.

La diminution de 1 Å de la distance soufre-soufre observée pour **24o**, comparativement à **24c** est attribuée au changement de direction de l'axe de la chaîne acétylure entre les deux formes, qui est quasiment colinéaire dans la forme fermée

Afin que **24o** garde la même longueur que **24c** (distance S-S de 34.2 Å), il est simplement nécessaire d'appliquer une contrainte énergétique de 0.03 eV, ce qui témoigne d'une bonne adaptabilité de cette molécule. Cela suggère une possibilité de conversion de **24o** vers **24c** à l'intérieur de la jonction moléculaire, sans détachement de celle-ci de la surface d'or.

Les structures électroniques simplifiées de **24o** et **24c** sont représentées Figure 23b. La structure de **24o** présente une stabilité supérieure de 0.26 eV par rapport à celle de **24c**. La structure électronique de cette dernière, possédant une double liaison de plus que **24o** dans sa structure, présente également une orbitale moléculaire (MO) supplémentaire par rapport à cette dernière, entre l'orbitale moléculaire occupée la plus haute en énergie (HOMO) et la plus basse en énergie vacante (LUMO). Il s'agit donc d'une nouvelle HOMO qui possède par ailleurs un caractère liant entre les deux atomes de carbone de la nouvelle liaison formée au niveau de l'unité DTE. De manière remarquable, cette orbitale est délocalisée sur l'ensemble du squelette carboné, ainsi que sur les centre de ruthénium. Ceci est un facteur important qui pourra permettre un processus efficace de conductivité pour cette forme à l'intérieur de MTJs.

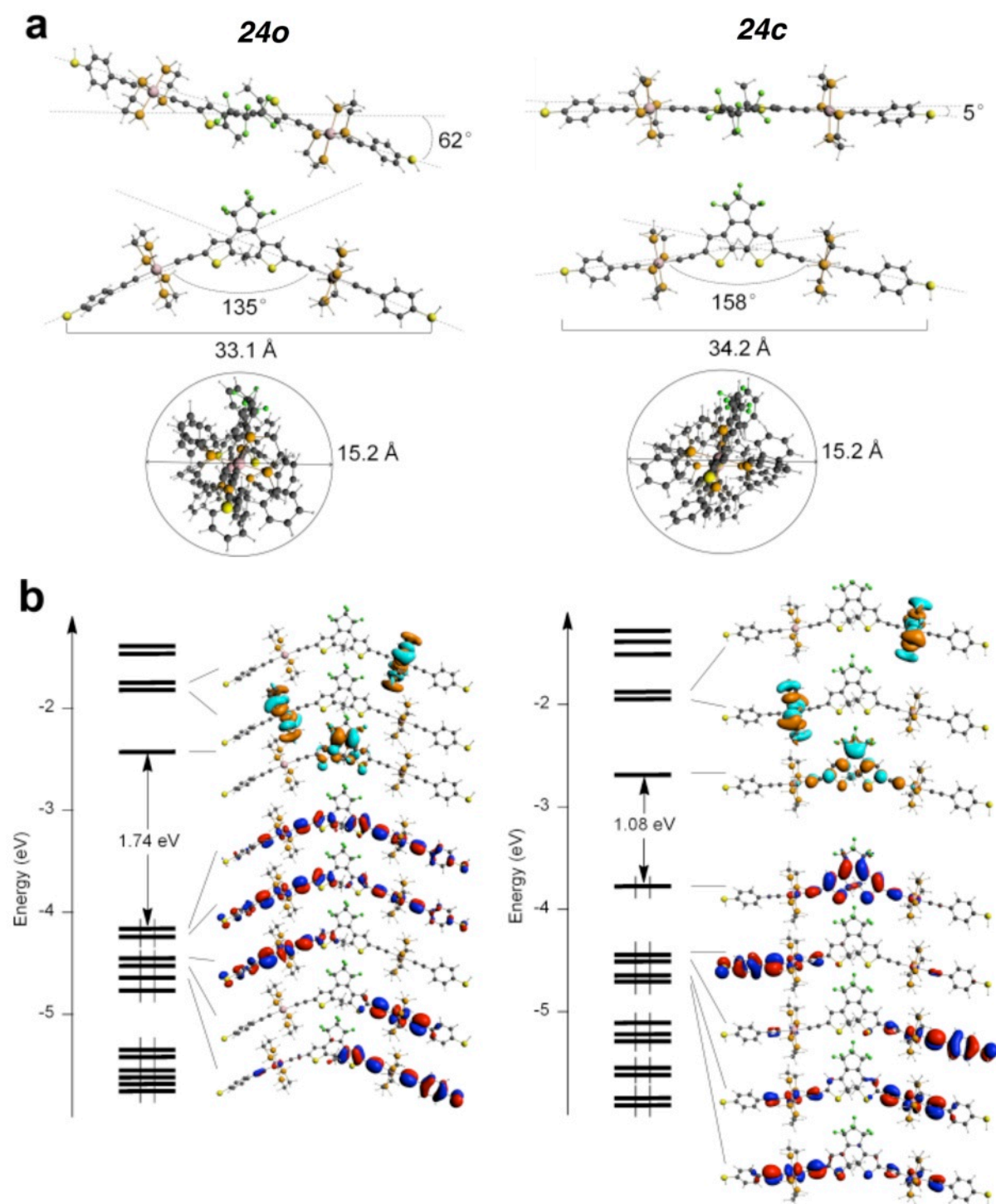


Figure 23 : (a) Conformations moléculaires calculées de 24o et 24c vues dans trois orientations différentes; (b) diagrammes d'orbitales moléculaires de 24o (gauche) et 24c (droite). Les valeurs de contours utilisées pour les représentations des OM sont ± 0.03 (e/borh)^{1/2}

3.2.2. Formation des jonctions moléculaires

Les jonctions moléculaires dans lesquelles ont été intégrées le composé **24** ont donc été préparées par la technique “OWL”. Nous allons dans cette partie présenter les étapes nécessaires à la préparation des MTJs contenant **24**, ainsi que leur disposition sur des micro-électrodes, servant à la mesure de conductivité.

Tout d’abord, des bâtonnets d’or d’environ 5 μm , possédant un interstice d’environ 3 nm (qui est en accord avec la longueur de **24**) ont été préparés par la technique “OWL”, et immergés dans une solution de 5 mL de tétrahydrofurane (THF) contenant **24c**, dont les connecteurs thiols ont été déprotégés. Cette réaction de déprotection des fonctions thioacetates de **24c** a été réalisée dans le THF, à l’aide de 5 μL d’une solution d’ammoniac à 28% durant 24 heures. Les liaisons covalentes de type Au-S créées entre les parois du nanogap et **24c**, sont connues pour posséder un fort couplage électronique entre les électrodes et les composés dont on souhaite mesurer la conductivité,^{10,11} et devraient permettre la réalisation de MTJs dont la conductivité pourrait être commutée par voie photochimique (Figure 25c et d).

Les jonctions moléculaires ainsi formées, ont ensuite été déposées sur un substrat de silicium (contenant une couche de 600 nm de SiO_2), portant des motifs d’or (qui serviront plus tard de micro-électrode), tel que schématisé Figure 24.

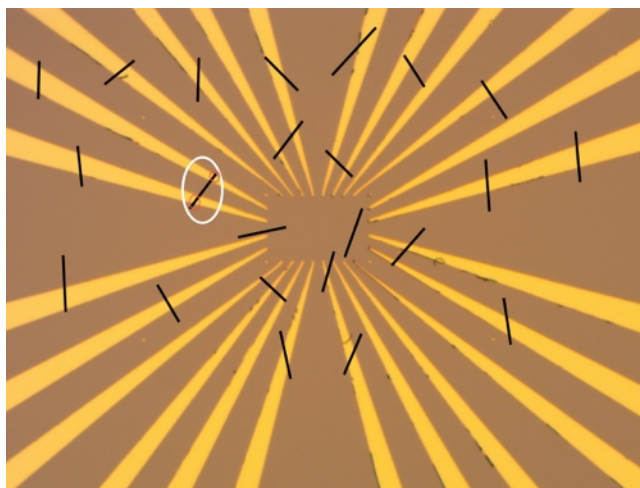


Figure 24 : Représentation du dépôt de nano-bâtonnets d’or (traits noirs) sur une surface de silicium contenant des motifs d’or (éléments de couleur dorée).

La surface a ensuite été recouverte d’un polymère photo-sensible. Une technique de lithographie par faisceaux d’électrons a ensuite été utilisée pour permettre, via l’élimination du polymère à des

endroits précis, de créer un chemin entre les extrémités de certains bâtonnets contenant des MTJs. Les bâtonnets auront été choisis pour leurs dispositions sur la surface, pour permettre un contact possible entre leurs extrémités et deux électrodes différentes d'or (cercles blancs sur la Figure). L'intégralité de la surface a ensuite été recouvertes de chrome et d'or, pour permettre de recouvrir d'or le chemin créé plus tôt par lithographie entre les extrémités des bâtonnets sélectionnés et deux électrodes. Le polymère résiduel encore présent sur le reste de la surface a ensuite été éliminé par dissolution. La bonne connexion entre les extrémités des nano-fils et la micro-électrode a été vérifiée lors d'une analyse par microscopie électronique à balayage (SEM) dont quelques images sont représentées Figure 25a et b.

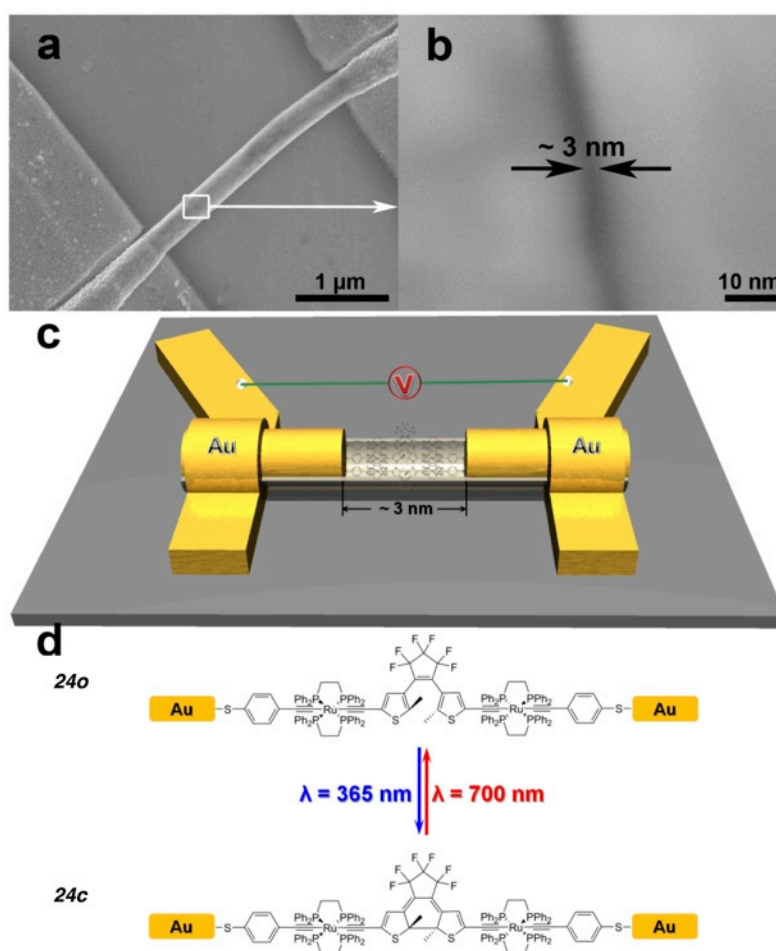


Figure 25 : (a) Image obtenue par SEM d'un dispositif préparé avec un nanobâtonnet généré avec la technique OWL; (b) Image obtenue par SEM d'un interstice de 3 nm dans le nanobâtonnet; (c) illustration d'un nanobâtonnet préparé avec des molécules 24c chevauchant l'interstice d'environ 3 nm; (d) schéma de l'isomérisation de 24 pontant de façon covalente le nanogap sous irradiations à $\lambda = 365 \text{ nm}$ et 700 nm

3.2.3. Modulation de la conductivité des jonctions moléculaires sous irradiations lumineuses

Une fois ces jonctions moléculaires fabriquées, différentes mesures de conductivité ont été réalisées, dans l'obscurité et sous irradiations lumineuses. Ces mesures ont été effectuées dans des conditions de vide, à une pression de 5×10^{-5} Torr, à température ambiante. Les nanogaps vides assemblés sur les surfaces de mesure n'ont par ailleurs montré qu'une conductance très faible (<1 pA, Figure 26).

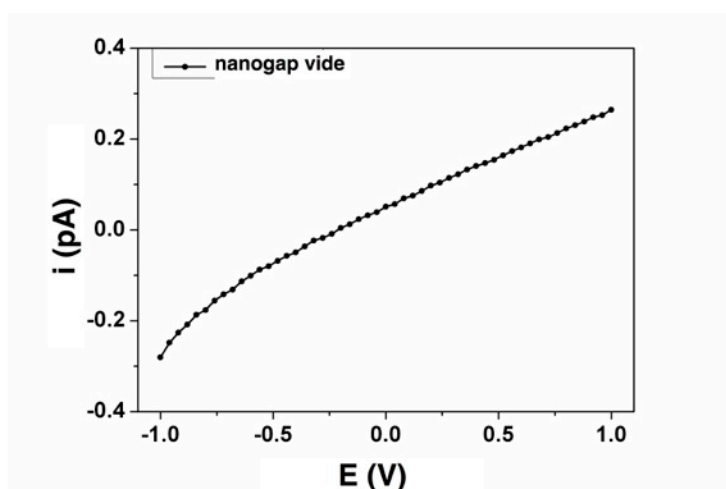


Figure 26 : Tracé courant-potentiel (I-V) représentatif d'un dispositif comportant un interstice d'environ 3 nm généré par OWL, sans aucune molécule encore insérée

Après l'insertion de **24c** dans ces dispositifs, une réponse de courant mesurable a été observée à bas potentiel ($E \leq 1$ V), tel que représenté Figure 29a et b (courbes noires). La forme des tracés alors enregistrés indique que les molécules présentes dans le nanogap sont liées de façon covalente à chacune des électrodes d'or de celui-ci. Si celles-ci étaient attachées à un seul des contacts du système, les courbes alors enregistrées présenteraient une asymétrie due aux différentes barrières d'injection.

¹⁰ Ces premiers enregistrements de conductivité des dispositifs préparés suggèrent donc de façon explicite la fabrication réussie des jonctions de transport contenant **24c**. Enfin, il est à noter que l'intensité des courants enregistrés, lors de l'application de 1 V de potentiel de différents dispositifs à base de **24c** varient dans une gamme de 300 μ A à 10 nA (Figure 29 a et b).

La disparité d'intensité des courants relevés est possiblement due aux différentes quantités de molécules **24c**, qui se sont insérées dans les différents nanogaps étudiés. Quelques autres raisons qui

peuvent expliquer ces différences sont la rugosité et la morphologie de la surface d'or, ainsi que la variation de ± 0.3 nm (10 %) de la taille de l'ouverture des nanogaps fabriqués.¹⁰

Il est à noter que le composé **24o** sous sa forme ouverte, a également été utilisé pour réaliser des jonctions moléculaires et préparer des dispositifs dans les mêmes conditions que **24c**. Ceux-ci, n'ont présenté qu'une très faible conductivité, et aucun comportement photochrome lors d'études similaires à celles présentées ci-dessus (courants maximum < 10 pA, courbes rouges, Figure 27). Ce résultat montre que les MTJs contenant **24** ne peuvent être préparées qu'à partir de sa forme fermée.

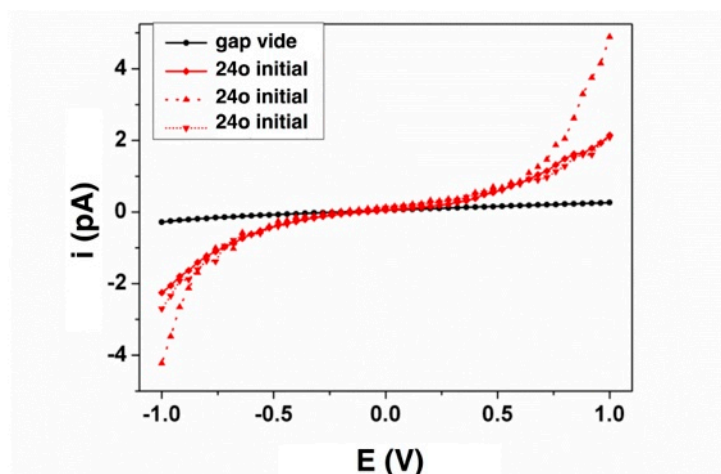


Figure 27 : Courbes de type I-V de dispositifs vides (courbe noire) et préparés avec **24o** (courbe rouge), comportant un interstice d'environ 3 nm généré par OWL

L'échec de la fabrication de jonctions moléculaires à partir de **24o** peut être attribué à la conformation de celui-ci, qui est moins linéaire et rigide que celle de **24c**, et qui présente donc moins de conditions favorables pour former une liaison entre les deux électrodes opposées du dispositif.

En se référant à la conformation géométrique calculée de **24o**, nous pouvons noter qu'une double accroche sur un même côté du nanogap peut être imaginée. Cependant, ce type d'attache de **24o** aux parois du nanogap est peu probable, dans la mesure où les groupements phényles très volumineux des ligands dppe ne permettraient pas l'attache des fonctions thiols à la surface métallique tel que le laisse entre-voir la Figure 28. Enfin, notons que, les composés **24** sous leur forme ouverte ne possèdent pas a priori, selon les calculs de niveaux d'énergies réalisés, de niveau énergétique approprié pour une bonne mesure conductivité.

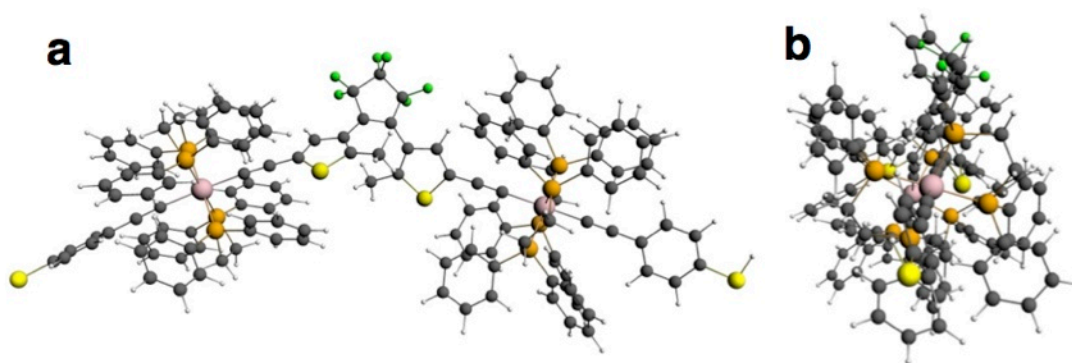


Figure 28: Vues de côté (a) et du dessus (b) de **24o** le long de l'axe S-S obtenu à partir de l'optimisation de la molécule **24o** simplifiée après remplacement des groupements phényles de la dppe par des atomes d'hydrogène.

De façon plus intéressante, les valeurs des courants relevés pour les dispositifs contenant des MTJs de **24c** peuvent être commutées à l'aide d'un stimulus lumineux (Figure 29a et b).

Par exemple, l'irradiation avec de la lumière visible à la longueur d'onde de 700 nm durant 150 minutes de dispositifs préparés avec **24c** permet de diminuer la valeur du courant mesuré au potentiel de 1 V, d'un facteur de 4 à 5 (Figure 29a et b, courbes rouges). Cela signifie donc que le dispositif est commuté d'une forte conductance (état ON) vers une plus faible (état OFF).

L'irradiation suivante du même dispositif avec de la lumière à 365 nm durant 30 minutes permet d'observer la re-montée brusque du signal du courant (Figure 29a et b, courbes bleues). Cela suggère la commutation inverse du dispositif vers un état ON à plus faible résistance.

Bien que la valeur du courant mesurée pour le dispositif après un premier cycle de commutation lumineuse soit inférieur à sa valeur initiale, ce système intégrant **24c** possède un fort potentiel de photo-commutateur. Cette transformation bi-directionnelle est cohérente avec les propriétés photochromes de la molécule **24** relevées en solution. Pour la première fois, plusieurs cycles d'ouvertures et de fermetures d'unités DTE insérées entre deux électrodes d'or ont pu être réalisés. À la différence de l'exemple détaillé dans l'introduction,³³ dans le cas de **24**, aucune perturbation par les surfaces métalliques n'a été relevée sur l'unité photochrome.

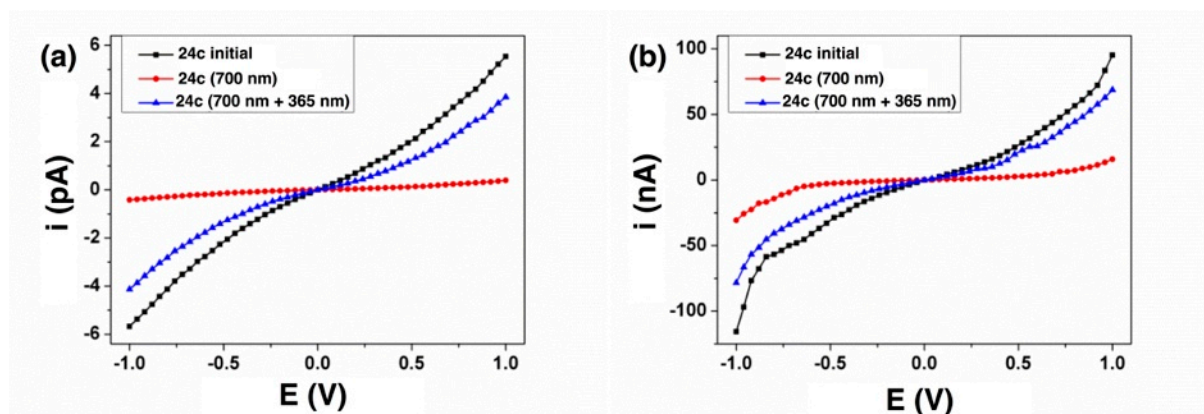


Figure 29 : Différents enregistrements de type I-V présentant différentes gammes de courant et représentatifs de dispositifs comportant un interstice d'environ 3 nm généré par OWL et contenant des molécules 24c (a et b). Les mesures ont été effectuées dans l'obscurité sous vide, courbe noire: dispositif initial, courbe rouge: dispositif après irradiations à 700 nm durant 2h30, courbe bleue: dispositif après irradiations durant 30 min à 365 nm.

Dans un troisième temps, les caractéristiques de type courant-potential de ces dispositifs ont été étudiés dans une large gamme de températures (20K-300K) (Figure 30). Les courants relevés pour le système varient de façon croissante avec l'augmentation de la température appliquée. Dans la gamme de température étudiée, ces variations présentent un facteur inférieur à 2 (pour des valeurs relevées à un potentiel de 1V), entre la température la plus basse et la plus élevée. Ceci confirme l'origine moléculaire de la commutation avec les réarrangements structuraux photo-induits de **24**. Le chemin de conjugaison π de la forme fermée favorise le transport électronique le long de la molécule.¹⁰

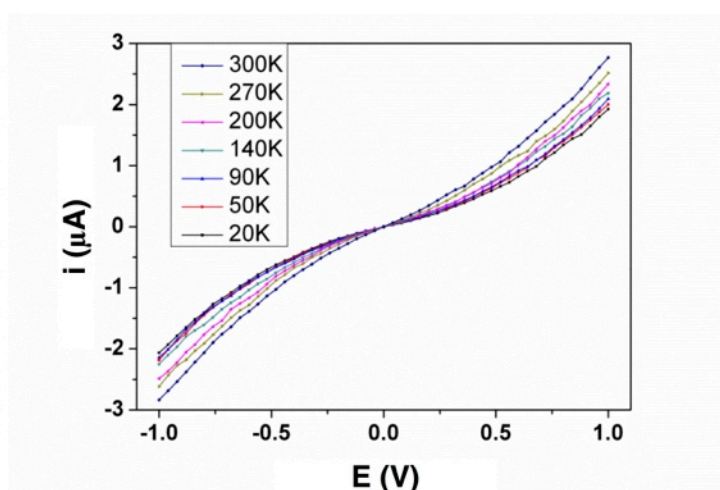


Figure 30 : Courbes de type I-V représentant la dépendance à la température de dispositifs comportant un interstice d'environ 3 nm généré par OWL fonctionnalisé avec 24c

3.2.4. Calcul des spectres de transmittance des dispositifs préparés

De façon à tenter de rationaliser les courants mesurés de ces dispositifs, des calculs théoriques de spectres de transmission ont été réalisés. Ceux-ci ont été effectués pour chacune des deux structures, ouvertes et fermées de **24** (géométries obtenues en phase gaz, et avec une contrainte de correspondre à la taille du nanogap).

Les courants théoriques issus de ces deux types de jonctions contenant **24o** et **24c** sont obtenus après l'intégration de ces spectres (représentés Figure 31) dans la fenêtre potentielle de transmission des dispositifs, selon la formule de Landauer.^{62,63} Les transmissions ainsi obtenues à l'équilibre (potentiel nul) et sous une tension appliquée de 0.6 V ont été calculées de façon à prendre en compte les effets de polarisation résultant du champ électrique appliqué aux dispositifs.⁶⁴ Les formes des transmissions potentielles de chaque isomère sont reportées séparément Figure 31a. Le spectre de l'isomère fermé **24c** présente un pic intense de transmission proche du niveau de Fermi qui doit permettre une forte conductivité. Le potentiel de 0.6 V intégré aux calculs de transmission de cette forme de **24** induit un déplacement du haut de ce pic, hors de la limite théorique de la fenêtre de transmission du dispositif. Cet effet limite quelque peu l'efficacité du système sous champ électrique.⁶⁵

A contrario, l'isomère ouvert **24o** présente lui, un faible pic de transmission théorique de courant au travers du système et qui s'effondre complètement, lors de l'application d'un potentiel.

Le ratio des courants théoriques pouvant circuler dans les jonctions moléculaires entre les formes ouvertes et fermées de **24** lors de l'application d'un potentiel de 0.6 V est d'environ 40. Ce résultat est cohérent avec l'ordre de grandeur observé expérimentalement (Figure 29). Notons qu'expérimentalement un nombre élevé de molécules sont présentes dans les nano-jonctions préparées, alors que les calculs théoriques sont effectués sur une molécule unique.

Le calcul du spectre de l'Hamiltonien de la projection moléculaire cohérente (MPSH) de **24** au sein d'une jonction moléculaire a permis d'associer chaque pic de transmission calculé, avec un état moléculaire théorique de **24**.^{63,64} De façon formelle, les états MPSH théoriques peuvent être décrits comme une réorganisation électronique des isomères isolés de **24**, sur la base de la substitution des atomes d'hydrogènes terminaux par des électrodes d'or. Les états MPSH pertinents des deux formes de ce composé sont reportés Figure 31b.

En comparaison avec les calculs réalisés en phase gaz de **24**, l'état énergétique de type HOMO a été clairement identifié comme l'orbitale alignée près du niveau de Fermi pour chacun des isomères. Le

pic théorique de transmission intense observé pour l'isomère fermé **24c** est induit par la bonne délocalisation de la MPSH HOMO sur le centre photochrome et les deux acétylures de ruthénium. Ceci est crucial afin d'assurer un chemin de transmission du courant qui n'oppose pas trop de résistance. Cette orbitale théorique calculée présente une densité électronique plus faible sur les connecteurs thiols ainsi que sur la surface d'or. Ceci amène à une réduction de l'hybridation des orbitales de **24** avec les électrodes d'or. Ceci peut permettre d'empêcher un piégeage de l'état excité l'unité DTE par la surface lors de l'irradiation avec de la lumière visible (tel que dans l'exemple présenté dans l'introduction et réalisé par *Feringa et coll.*³³), de façon à maintenir la photo-réversibilité du système. Ainsi, au sein de ces jonctions moléculaires, ce sont les fragments ruthénium qui permettent de réguler de façon judicieuse le couplage électronique entre le fragment photochrome et les électrodes métalliques.

Notons que lors de l'application d'un potentiel, la densité électronique théorique présente sur la partie photochrome de **24c** reste inchangée. Par contre, une polarisation du connecteur thiol vers le côté de l'électrode chargé positivement se produit. Cela permet de rationaliser l'évolution du pic théorique maximum de transmission, lors de l'application d'un potentiel, et qui se trouve alors légèrement en dessous du niveau de Fermi.

A contrario, le niveau d'énergie HOMO de l'isomère ouvert **24o** dans la jonction ne présente qu'une faible densité électronique théorique sur l'unité photochrome. Ceci interrompt donc la délocalisation électronique le long du composé, et se traduit par un pic théorique de transmission faible, mais proche du niveau de Fermi. Lors de l'application d'un potentiel, la répartition électronique sur l'orbitale moléculaire du composé est complètement modifiée. Elle devient fortement polarisée et conduit à l'affaissement du pic de transmission théorique.

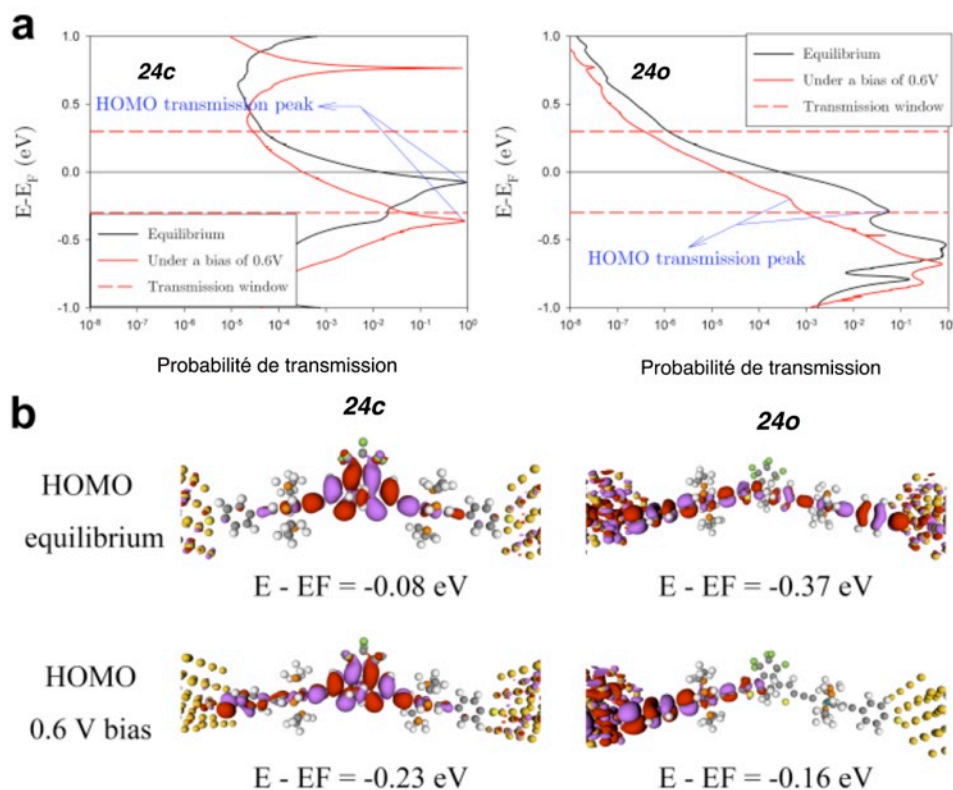


Figure 31: (a) Spectre de transmission (en échelle log) de l'isomère de **24c** et **24o** à proximité des niveaux de Fermi des électrodes qui sont fixé à zéro pour par convention. La ligne noire correspond aux calculs à l'équilibre et la ligne rouge sous une tension de 0.6 V. Les lignes rouges pointillées délimitent la fenêtre de transmission à 0 K, montrant la part de spectre de transmission qui doit être considérée. Le pic de transmission de la HOMO discuté dans le texte est indiqué en bleu. (b) Les états MPSH sont identifiés comme l'orbitale HOMO pour les isomères ouverts et fermés de **24**. La première ligne correspond aux calculs à l'équilibre et la seconde aux calculs dans l'état de déséquilibre montrant les effets de polarisation.

3.2.5. Tests de fatigabilité des dispositifs : réalisation de plusieurs cycles d'ouvertures et de fermetures des unités photochromes

Afin de tester la réversibilité, la répétabilité et la stabilité de la commutation de conductivité des dispositifs contenant **24**, plusieurs cycles d'ouverture et de fermeture des unités photochromes ont été réalisés. Les valeurs des courants lors de l'application d'un potentiel de 1 V sur le système, relevées lors de tests de commutations ON/OFF du dispositif sont ainsi représentées Figure 32 a.

Les valeurs des courbes de courants en fonction du temps, présentant une forme de vagues, sont générées par irradiation alternée de lumières à des longueurs d'ondes de 700 nm et de 365 nm. Il a ainsi été clairement observé que lors d'irradiations à $\lambda = 700$ nm, la conductivité des dispositifs diminuait graduellement. Cela vient de l'isomérisation du composé **24** de sa forme fermée vers sa

forme ouverte. Des irradiation à $\lambda = 365$ nm font ensuite augmenter la valeur du courant, du fait de la reformation de **24c** au sein des dispositifs. Notons, que la vitesse de fermeture de **24o** est visiblement plus élevée que ne l'est le processus d'ouverture sous irradiations lumineuses visible (Figure 32b).

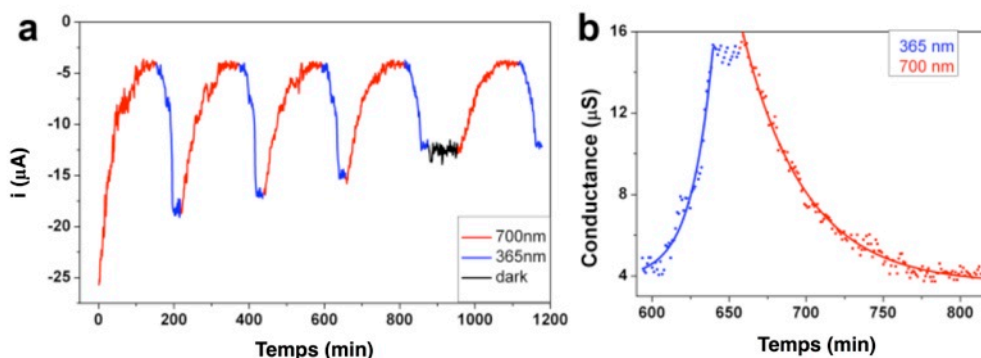


Figure 32 : (a) Réponses électriques des dispositifs contenant les nanogaps préparés à partir de 24c au potentiel de 1V lors de l'alternance d'irradiations à 700 nm et 365nm (la fraction noire représente l'état du dispositif laissé dans l'obscurité); (b) Conductances (G) d'un dispositif contenant les nanogaps préparés à partir de 24c lors de l'alternance d'irradiations à 700 nm et 365nm.

Un rapport d'environ 3 a ainsi été relevé entre les constantes de vitesse, k_{350} et k_{700} des deux réactions d'ordre 1 (Figure 33a et b).

Enfin, de façon à vérifier la stabilité et la robustesse de ce dispositif de commutation de conductivité, une mesure dans le noir de celui-ci a été réalisée durant 1 heure. Cette mesure n'a pas montré de modification notable de la résistivité du système. La modulation photo-induite de la conductivité peut donc être répétée un certain nombre de fois, tout en conservant l'état bi-stable du système.

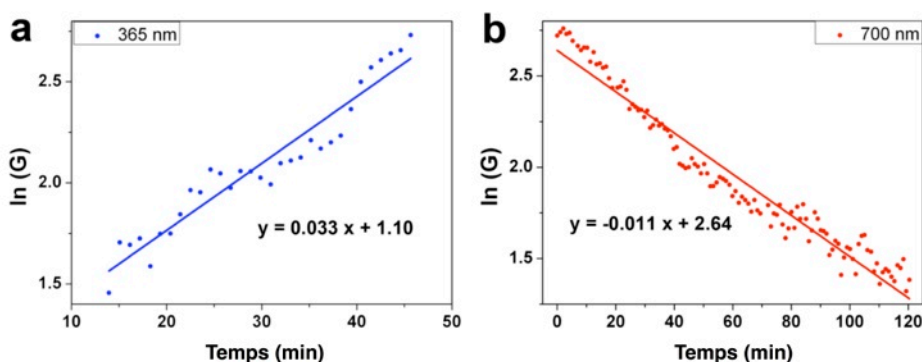


Figure 33 : Tracés de $\ln(G)$ en fonction du temps lors d'irradiations à (a) 365 nm et (b) 700 nm. Les pentes des droites de corrélation reflètent les constantes des réactions d'isomérisations entre 24o et 24c et vice versa.

Il est tout de même important de noter qu'une perte progressive de la réversibilité est observée après plusieurs cycles de mesures de ce dispositif. Cela est néanmoins régulièrement observé pour des jonctions moléculaires de transport.²⁷⁻³¹ Ce phénomène peut être le résultat d'un comportement stochastique des groupements thiols sur les surfaces d'or, entraînant une désorption de certaines molécules de leurs substrats.^{66,67} Dans notre cas, cela peut être amplifié par la légère contrainte conformationnelle supplémentaire présente lors de la photo-transformation de **24c** vers **24o**. La malléabilité de l'or qui se produit par ailleurs, lors de ce processus de réorganisation de **24** peut peut-être aussi expliquer cette perte de réversibilité de la conductivité du dispositif.⁶⁸⁻⁷⁰ La réorganisation subie par **24** au sein du nanogap, après la rupture des liaisons qu'il forme avec la surface d'or, ne favorise vraisemblablement pas son ré-accrochage, après sa fermeture photo-induite. L'effet des irradiations UV peut par ailleurs entraîner une décomposition de ce type de composés photochromes, comme cela a déjà été reporté.⁷¹

Enfin, nous pouvons noter qu'en comparaison avec les études réalisées en solution pour **24**, les temps d'irradiation nécessaire à sa fermeture ou ouverture totale sont plus long après son insertion au sein du nanogap. Ce comportement peut tout à fait être rationalisé, dans la mesure où le nanogap peut contenir des milliers de molécules. Le temps nécessaire à l'isomérisation de chacune de celles-ci est proportionnel à leurs durées d'exposition aux irradiations lumineuses.⁷²

In fine, nous pouvons noter qu'un facteur, de commutation d'une valeur de 4 à 5 est cohérent avec les calculs théoriques effectués pour ce système et semblable à un dispositif de commutation de conductivité déjà reporté contenant une unité de type DTE.⁷²

3.2.6. Modulation de la conductivité de jonctions moléculaires contenant le composé **24 lors d'une oxydation électrochimique**

Après avoir obtenu une modulation de la conductivité de jonctions moléculaires préparées par OWL et contenant le composé **24c**, à l'aide d'un stimulus lumineux, l'équipe du Prof Xiaodong Chen a tenté d'obtenir le même type de commutation, à l'aide d'un stimulus électrochimique cette fois-ci. Ainsi, le même type de MTJs contenant **24c** a été préparé, mais dans un dispositif contenant cette fois-ci trois électrodes (électrode de référence d'argent). Les jonctions moléculaires ont donc tout d'abord été irradiées à l'aide de lumière visible, afin d'ouvrir les unités DTE (Figure 34a). La courbe $I = f(V)$ obtenue est alors très semblable à celle mesurée lors des expériences décrites plus tôt (Figure 34b).

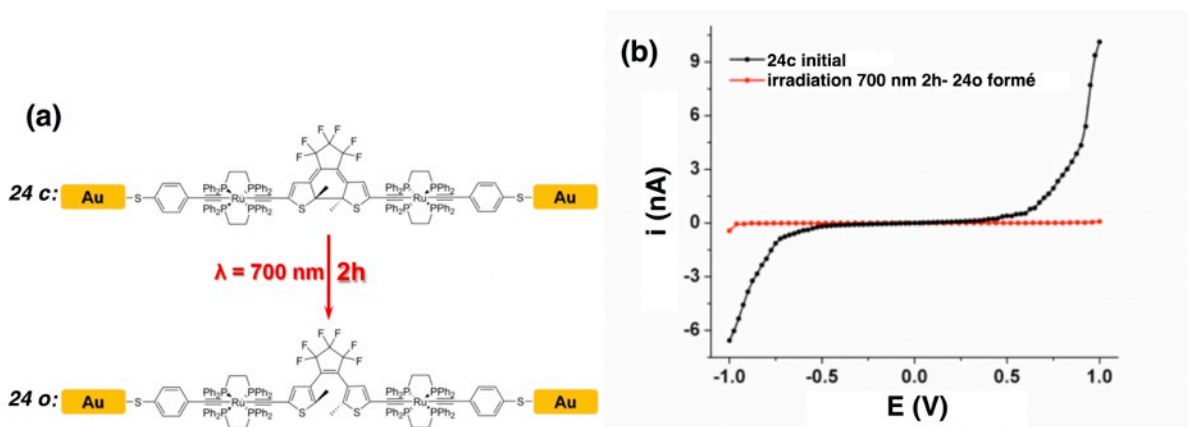


Figure 34 : Dispositifs comportant un interstice d'environ 3 nm généré par OWL, incluant **24c** (a); et dont les courbes $I = f(V)$ ont été mesurées après fabrication (courbe noire), et après irradiation à 700 nm durant 2 heures (courbe rouge) (b)

Un balayage en potentiel de $E = 0.2$ V vers $E = 0.7$ V, suivi par une technique de voltampérométrie à impulsions différentielles (DPV) a alors été effectué pour les dispositifs immergés dans du dichlorométhane, et contenant alors les molécules **24o** (Figure 35a). Cette opération induit l'oxydation de **24o** au sein de la MTJ. On peut ainsi remarquer que le potentiel d'oxydation anodique des composés présents dans la jonction moléculaire ($E_{DPV} = 0.42$ V vs Ag/AgCl) présente alors une valeur très proche de celui enregistré pour l'étude électrochimique en solution ($E_{1/2} = 0.44$ vs Ag/AgCl) tel que représenté Figure 35b.

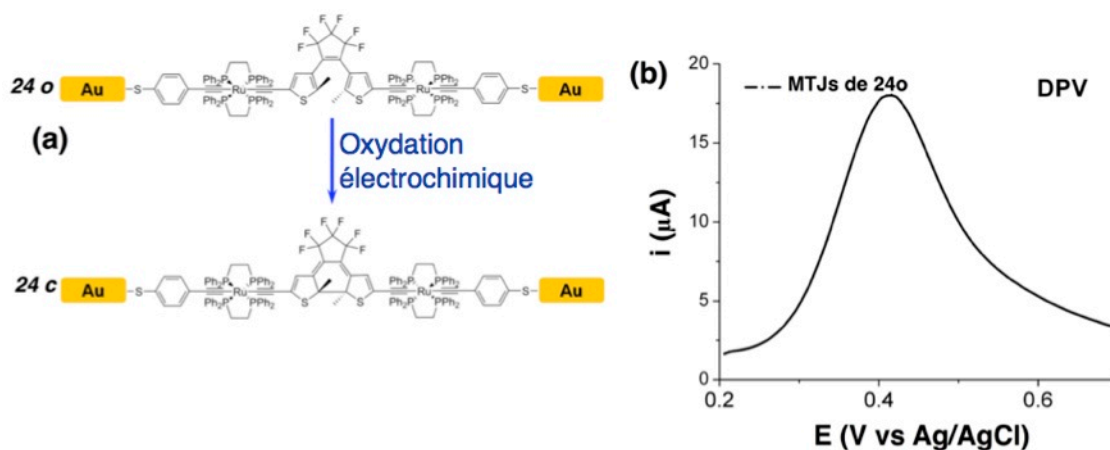


Figure 35 : (a) Application d'un potentiel aux dispositifs contenant **24o**; (b) lors d'une analyse de type DPV (balayage de potentiels anodiques, incrément de potentiels : 6 mV, incréments de temps : 0.5 s)

Pour mémoire, en solution, l'oxydation de **24o** provoque la fermeture de l'unité DTE. Afin d'étudier la possibilité de cette fermeture au sein de dispositifs, les courbes caractéristiques $I = f(V)$, avant et après le balayage DPV ont été comparées. Dans les conditions de l'étude de voltampéromé-

trie de type DPV (CH_2Cl_2), il n'y a pas de différence notable entre les deux états du système (Figure 36a). Cependant, les mesures réalisées dans des conditions de vide (après avoir éliminé le solvant de réaction) ont pu permettre d'observer des tracés différents pour le système oxydé et le système non-oxydé (Figure 36b). De plus, la valeur du courant à $E = 1 \text{ V}$ relevé sur la courbe enregistrée pour les MTJs ayant subies une oxydation électrochimique lors de l'analyse de type DPV est environ le même que lors de la perturbation du système par un stimulus lumineux.

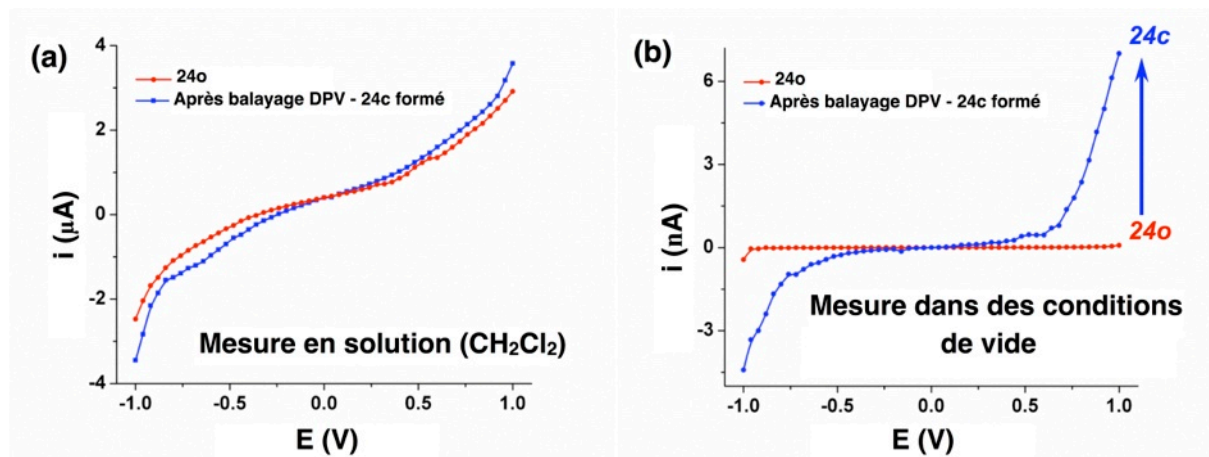


Figure 36 : Mesure des caractéristiques $I = f(V)$ des dispositifs contenant 24o, lors de l'analyse de type DPV en solution dans le CH_2Cl_2 (a), dans des conditions de vide (b)

Enfin, deux cycles successifs d'oxydations électrochimiques suivies d'irradiations avec de la lumière visible des MTJs ont été réalisés (Figure 37). Ceux-ci ont permis d'observer de façon semblable aux premières mesures, la reproduction d'ouvertures et de fermetures des unités DTE de **24** dans les MTJs, par cette méthode.

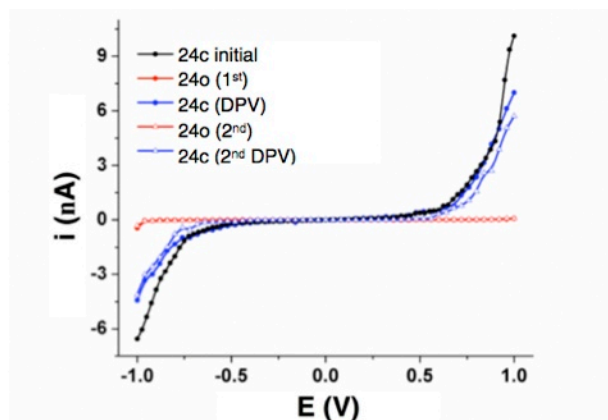


Figure 37 : Caractéristiques I-V obtenues pour des dispositifs contenant 24o, pour plusieurs cycles successifs d'oxydation électrochimiques suivis d'irradiations lumineuses avec de la lumière visible (dans le vide).

La commutation de la conductivité réalisée dans ces système contenant **24** par une voie électrochimique est la première en son genre. Elle ouvre la voie à la réalisation de dispositifs pouvant permettre la combinaison de deux types de modulation (optique et électrochimique) pour des mesures de conductivité.

Cette combinaison serait particulièrement pertinente, dans le cas du composé trimétallique analogue à **1600** (chapitre 3), présentant en solution trois états isolables (oo, oc et cc) en fonction du stimulus utilisé.

4. PRÉPARATION ET ÉTUDES PHYSICO-CHIMIQUES EN SOLUTION D'UN COMPLEXE TRIMÉTALLIQUE DE TYPE S-[Ru]-DTE-[Ru]-DTE-[Ru]-S POUR LA RÉALISATION DE JONCTIONS MOLÉCULAIRES

Ainsi, nous avons souhaité préparer un complexe aux propriétés semblables à **1600** (chapitre 3), et possédant des fonctions d'accroche de type thiol qui permettront de l'insérer dans des MTJs (Figure 38).

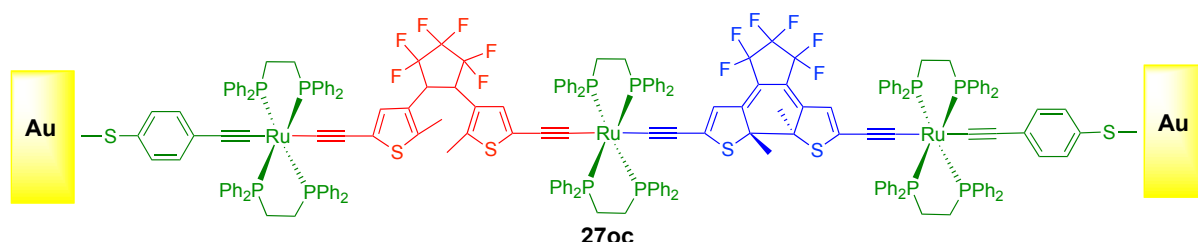


Figure 38 : Représentation du composé trimétallique **27oc** contenant deux unités DTE pour une adaptation dans une jonction moléculaire

4.1. PRÉPARATION DU COMPLEXE **27oo**

4.1.1. Schéma rétrosynthétique pour la préparation du complexe **27oo**

Le complexe **27oo** a été préparé de façon relativement semblable au composé **1600** décrit dans le chapitre 3. La seule différence avec ce dernier réside dans l'utilisation du vinylidène **9** tel que représenté Schéma 19.

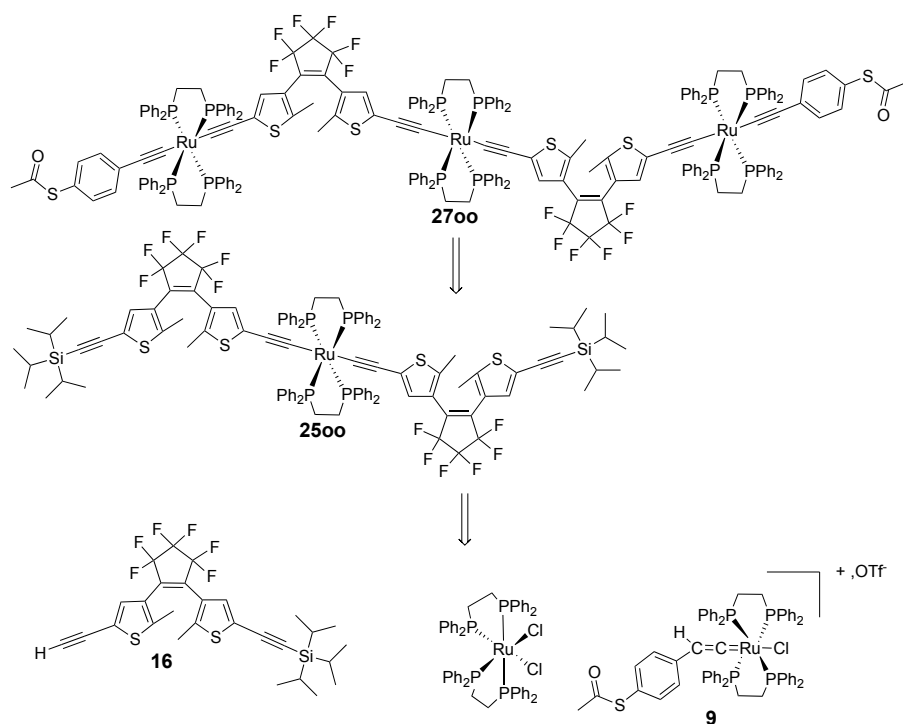


Schéma 19 : Schéma retrosynthétique pour la préparation du complexe trimétallique de type S-[Ru]-DTE-[Ru]-DTE-[Ru]-S

4.1.2. Synthèse du complexe 2700

L'espèce **2700** comportant deux unités DTE, trois centres acétylure de ruthénium et une fonction d'accroche thiol de part et d'autre de la molécule a donc été simplement obtenue à partir des composés **2500**, **2600** et **9** décrits précédemment, après deux étapes réactionnelles représentées Schéma 20.

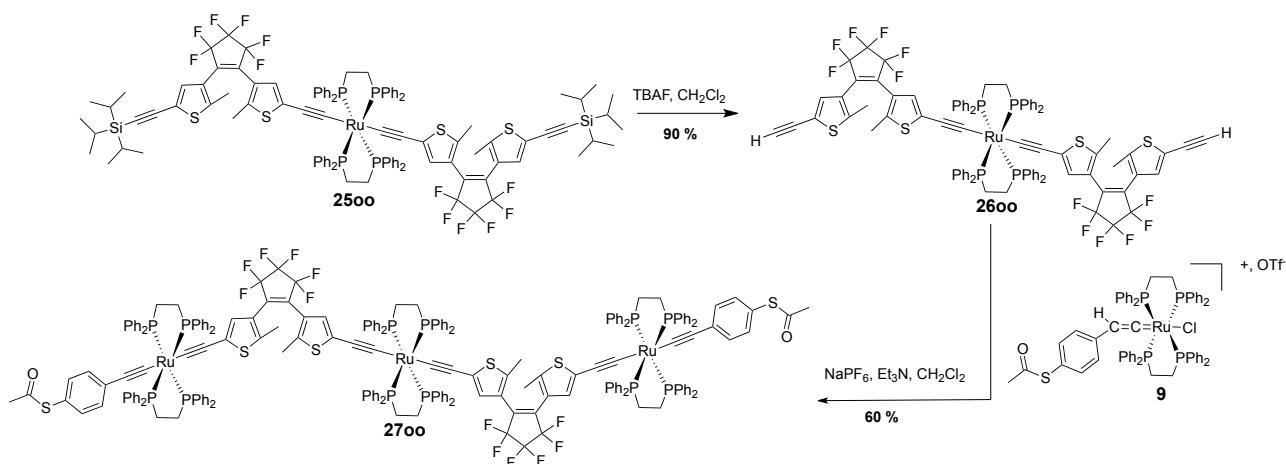


Schéma 20 : Synthèse du complexe 2700 de type S-[Ru]-DTE-[Ru]-DTE-[Ru]-S

L'espèce **2500** est tout d'abord traitée par deux équivalents de fluorure de terabutylammonium afin de déprotéger ses fonctions alcynes, pour former puis isoler le composé **2600**, portant deux fonctions alcyne libres. Ce dernier a été mis en réaction avec deux équivalents de **9** ainsi que du NaPF₆ et de la triéthylamine, pour former le complexe **2700** avec un rendement de 65 %. Les deux signaux observés en spectroscopie RMN ³¹P à $\delta = 53.6$ ppm (ligands dppe centraux) et $\delta = 53.2$ ppm (ligands dppe extérieurs) avec un ratio d'intégration de 1:2 sont caractéristiques de l'espèce bis(σ -arylacétylure) formée, et révèlent la symétrie du composé possédant deux bras identiques. Par ailleurs le spectre RMN ¹H présente deux signaux à $\delta = 6.34$ et 6.24 ppm correspondants aux protons externes et internes des cycles thiophènes des unités DTE. Deux autres signaux intenses sont observés à $\delta = 1.82$ ppm et $\delta = 1.81$ ppm et sont caractéristiques des signaux des quatre groupements méthyles des unités DTE. De même que pour le composé **1300** du chapitre 2, ce signal est attribué à un seul isomère avec une configuration anti-parallèle pour les deux unités DTE.⁹ On note aussi la présence du signal à $\delta = 2.42$ ppm caractéristique des groupements méthyles des fonctions thioacétates. Enfin le spectre IR a révélé deux bandes de vibrations caractéristiques à $\nu = 2052$ cm⁻¹ ($\nu_{C\equiv C}$) et $\nu = 1702$ cm⁻¹ ($\nu_{C=O}$).

4.2. ÉTUDE DU COMPORTEMENT PHOTOCHROME AINSI QUE DE L'OXYDATION ÉLECTROCHIMIQUE EN SOLUTION DU COMPLEXE **2700**

4.2.1. Étude du comportement photochrome du complexe **2700**

Les études de photoisomérisation et électrochimiques ont été réalisées, de façon à vérifier qu'il conservait bien les caractéristiques de cette famille de composé (Schéma 21).⁹

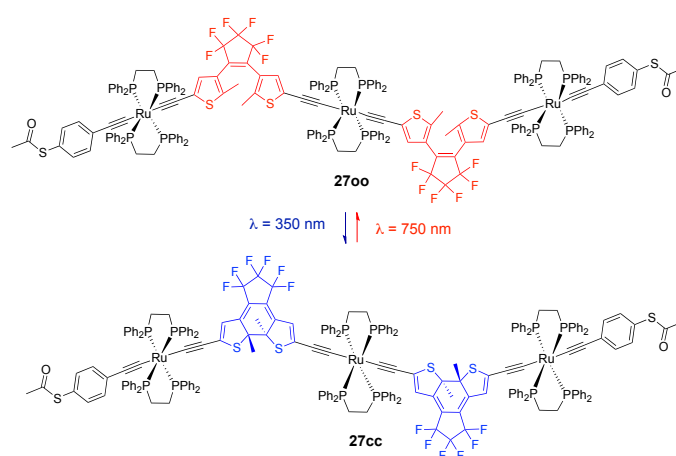


Schéma 21 : Représentation des systèmes se formant lors de la réaction d'isomérisation du complexe **2700** de type S-[Ru]-DTE-[Ru]-DTE-[Ru]-S

De façon similaire au composé **1600** du chapitre 2, le spectre d'absorption UV-visible de **2700** présenté Figure 39a est réalisé dans le toluène et présente des caractéristiques similaires.

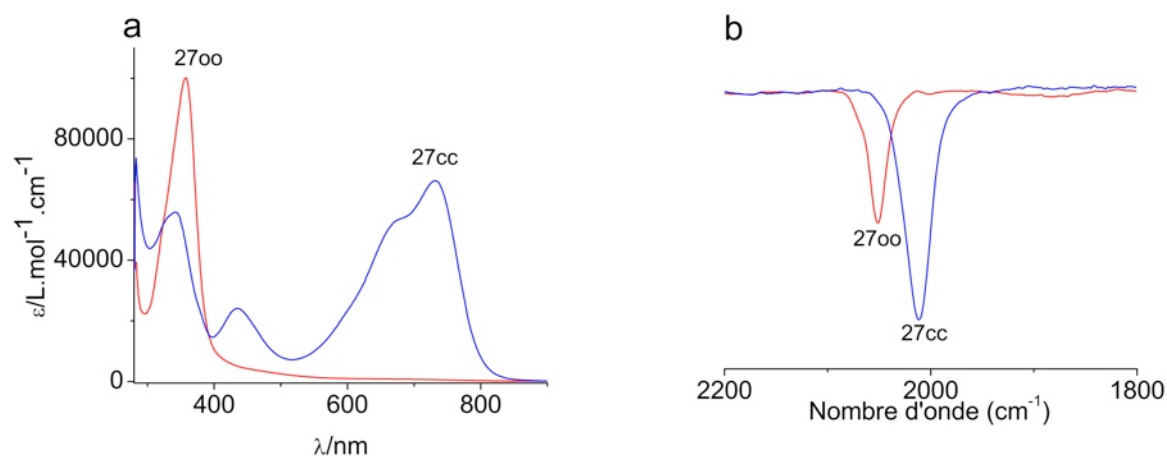


Figure 39 : Spectres d'absorptions UV-visible du complexe 2700 (courbe rouge) et de l'espèce obtenue après irradiation à $\lambda = 350$ nm de 2700 durant 50 minutes (courbe bleue) (toluène, $[c] \approx 5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) (a) spectres IR de 2700 (rouge) et de l'espèce obtenue après irradiation à $\lambda = 350$ nm de 2700 durant 50 minutes de (bleu) dans une cellule de type OTTLE (1,2- $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $[c] \approx 5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) (b)

L'irradiation avec de la lumière UV ($\lambda = 350$ nm) de la cuve de mesure contenant **2700** en solution induit donc une diminution de l'intensité de la bande d'absorption à $\lambda = 357$ nm, qui se déplace à $\lambda_{\text{max}} = 342$ nm. Dans le même temps, une large bande d'absorption avec un épaulement à $\lambda = 679$ nm apparaît à $\lambda_{\text{max}} = 717$ nm puis progressivement se déplace vers $\lambda_{\text{max}} = 733$ nm, toujours avec le même épaulement, caractéristique de la formation de l'isomère de couleur verte très intense **27cc**. Enfin, de la même manière que cela a été observé pour **1600**, cette solution contenant la forme fermée du système peut être décolorée par des irradiations avec de la lumière visible ($\lambda = 750$ nm), ce qui permet de retrouver quantitativement le spectre initial (Tableau 10).

Par ailleurs, l'irradiation d'une cellule fine de type OTTLE contenant **2700** dans le dichlorométhane a permis de suivre par spectroscopie IR le déplacement de la bande de vibration des acétylures de ruthénium du système de $\nu = 2052 \text{ cm}^{-1}$ à $\nu = 2012 \text{ cm}^{-1}$ (Figure 39b), indiquant la conversion totale. Ce résultat est à mettre en relation avec le composé analogue **60c**, obtenu dans le chapitre 2 et qui présente deux bandes de vibrations à $\nu = 2054 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu = 2016 \text{ cm}^{-1}$ (Tableau 10).

	IR (énergies en cm^{-1})	UV-visible λ_{max} en nm (ϵ en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
27oo	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2052$ $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1702$	357 (103100)
27cc	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2012$ $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1702$	342 (55840), 435 (24100), 679 (53610), 733 (66200)

Tableau 10 : Données IR (pastilles de KBr) et UV-visibles en solution dans le toluène, $[c] \approx 5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ relevées lors d'études de photoisomérisations de 19o

L'étude de la photoisomérisation de **27oo** réalisée dans le C_6D_6 lors d'irradiation par de la lumière UV et suivie par spectroscopie RMN ^{31}P a confirmé sans ambiguïté la formation de la seule espèce **27cc** comportant deux unités DTE fermées (Figure 40a). En effet, les deux signaux à $\delta = 53.3$ (ligands dppe centrales) et 53.5 (ligands dppe périphériques) ppm subissent à la fin de la réaction un déplacement à $\delta = 52.0$ et 52.8 ppm, respectivement vers les champs plus forts avec le même rapport d'intensité de 1:2. De la même façon que pour **16oo** du chapitre 2, lors de l'expérience, un pic transitoire de faible intensité a été observé à $\delta = 52.6$ ppm alors que les deux signaux des deux types de centres dppe périphériques (ouverts et fermés) montraient une intensité plus large qu'attendue, (sur la base des signaux des unités dppe centrales de **27oo** et **27cc**). Ces observations confirment la présence transitoire d'une troisième espèce non symétrique illustrant, de la même manière que pour **16oo**, que **27oo** est pleinement converti en **27cc**, via un intermédiaire **27oc** (Tableau 11).

Cette même étude de photoisomérisation de **27oo** réalisée dans le C_6D_6 lors d'irradiation UV a donc également été suivie par spectroscopie RMN ^1H (Figure 40b). Celle-ci a révélé, un déplacement vers des champs plus forts des signaux des protons situés sur les cycles thiophènes de $\delta = 6.83$ et 6.75 ppm (**27oo**) vers 5.86 and 5.69 ppm (**27cc**). Ensuite, un déplacement vers les champs plus faibles a été observé pour les protons des groupements méthyles de $\delta = 2.00$ ppm vers $\delta = 2.62$ et 2.61 ppm. La forme intermédiaire **27oc** a également été observée, de façon analogue à **6oc**, via les déplacements chimiques de ses protons situés sur les cycles thiophènes relevées à $\delta = 5.80$ et 5.66 ppm pour l'unité DTE cyclisée (Tableau 11).

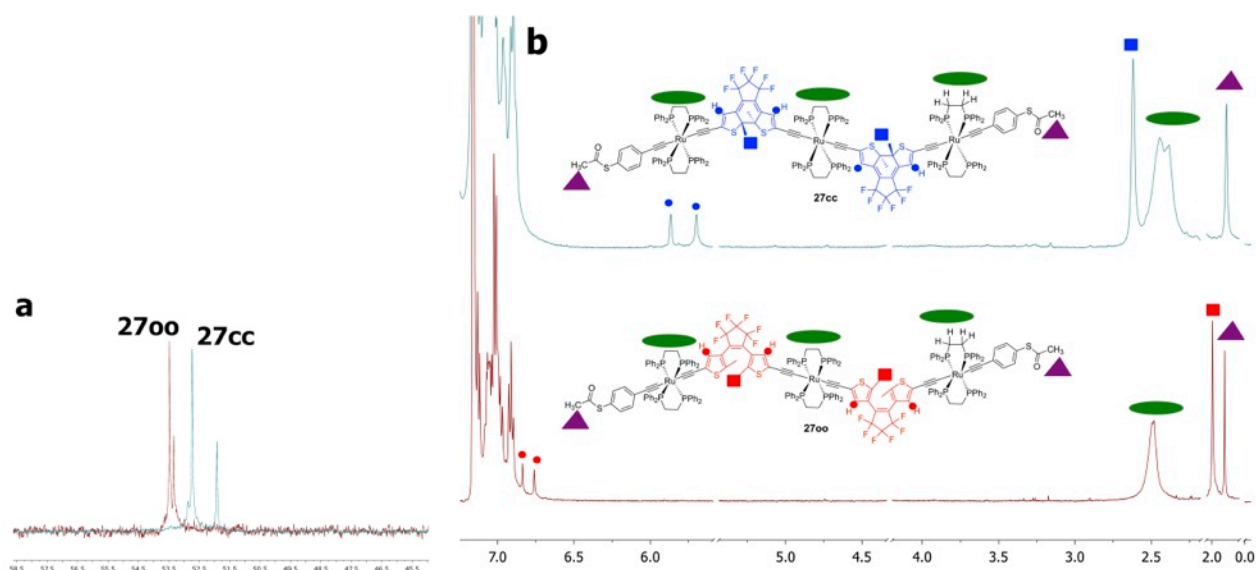


Figure 40 : Superposition des spectres RMN ^{31}P réalisés lors de l'isomérisation de **24o** en **24c** dans le C_6D_6 (a) et spectres RMN ^1H (sélections) réalisés dans le C_6D_6 lors de l'étude de photoisomérisation de **24o** en **24c**

	RMN ^{31}P : δ (ppm)	RMN ^1H : δ (ppm)	
	(dppe)	CH (DTE)	CH_3 (DTE)
27oo	53.5 53.3	6.83 6.75	2.00
27oc	53.5 (extérieures DTE _{ouvert}) 52.0 (extérieures DTE _{fermé}) 52.6 (centrales)	6.83, 6.75 (DTE fermé) 5.80, 5.66 (DTE ouvert)	N.R.
27cc	52.8 52.0	5.86 5.69	2.62 2.61

Tableau 11 : Données RMN ^1H et ^{31}P relevées pour les composés **27oo** et **27cc** lors d'études de photoisomérisations dans le C_6D_6

4.2.2. Étude de l'oxydation électrochimique en solution du complexe **27oo**

Nous avons ensuite étudié la réponse électrochimique de **27oo**, de façon à savoir si l'oxydation des centres organométalliques de ruthénium du système allait permettre une électrocyclisation d'une unité DTE pour conduire à **27oc** (Schéma 22).

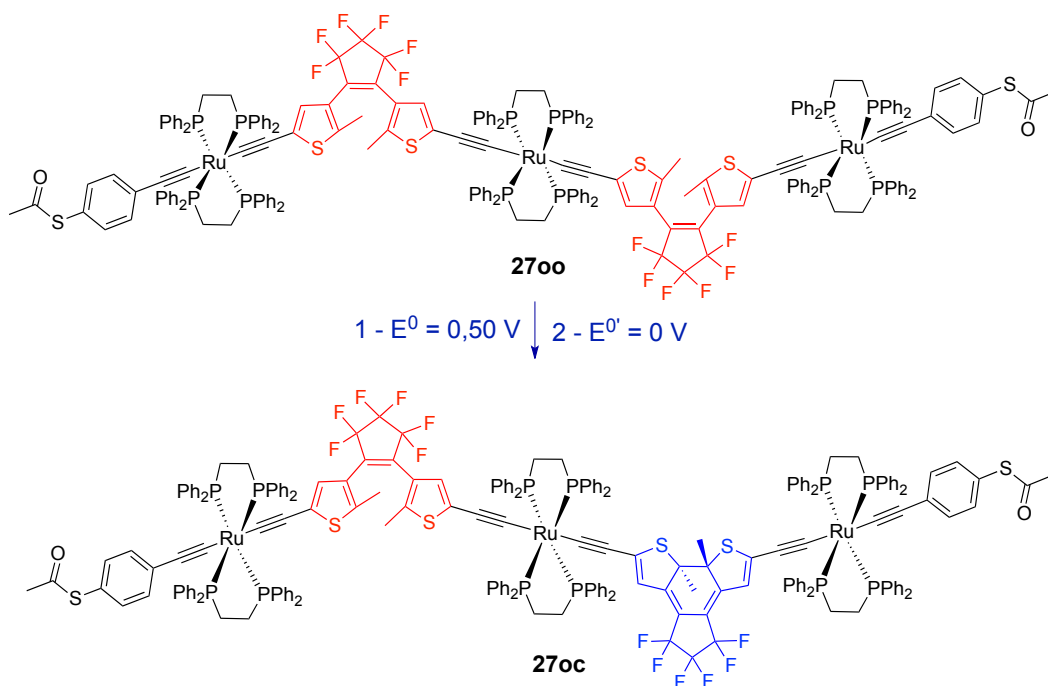
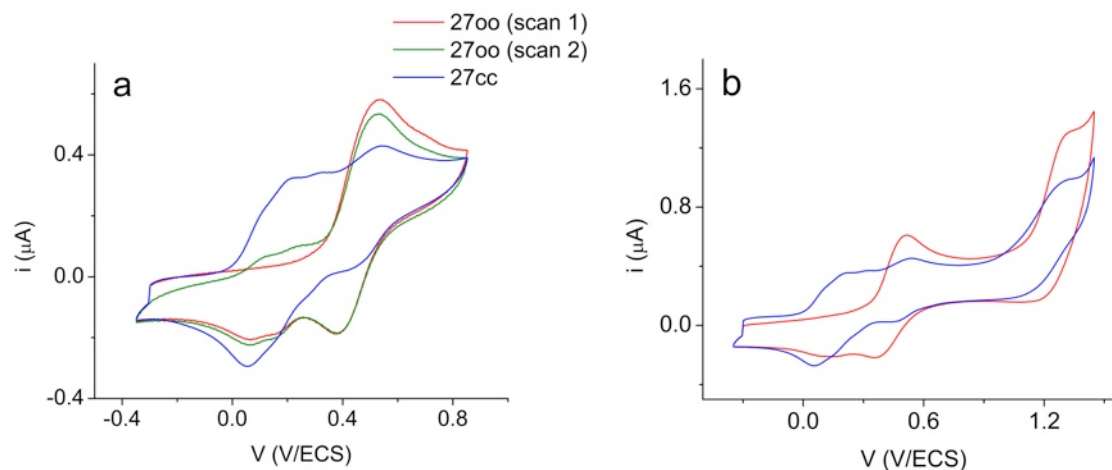


Schéma 22 : Représentation du composé se formant lors d'un processus d'oxydation électrochimique de 2700

Nous avons ainsi observé que **2700**, démontrait un comportement semblable à **1600**. En effet, tel qu'illustré sur la Figure 41a (tracés rouge et verts), lors de balayages réalisés à faibles vitesses (0.1 V.s^{-1}), le voltampérogramme de **2700** présente une vague d'oxydation large partiellement réversible et localisée approximativement à $E_{p,a} = 0.53 \text{ V}$ vs ECS. Sa forme suggère qu'elle est composée de trois processus proches d'oxydations à un électron. Consécutivement, deux nouveaux systèmes redox séparés apparaissent ainsi à des potentiels moins positifs sur la vague de retour, ainsi que sur le balayage suivant à $E_{1/2}^{0/+1} = 0.085 \text{ V}$ et $E_{1/2}^{+/2+} = 0.20 \text{ V}$ vs ECS (Figure 41a, tracé vert).

Par comparaison avec les données électrochimiques obtenues pour composé à la structure proche **1600** du chapitre 2, ces observations suggèrent qu'une seule fermeture de cycle est induite électrochimiquement pour **2700** à l'échelle de vitesse de balayage de cette voltampérométrie cyclique. Lorsque l'on agrandit l'échelle des potentiels, on s'aperçoit qu'un second signal large apparaît à $E_{p,a} = 1.34 \text{ V}$ vs ECS (Figure 41b, tracé rouge). Lors du balayage retour, de nouveaux systèmes redox sont observés à plus bas potentiels. Ces signaux sont identiques à ceux de l'espèce **27cc**, obtenue après irradiation à $\lambda = 350 \text{ nm}$ d'une cellule contenant **2700** (Figure 41b, tracé bleu, Tableau 12). En effet, le voltampérogramme de **27cc** présente quatre vagues d'oxydations, les trois premières étant caractéristiques de l'oxydation des trois acétylures de ruthénium conjugués du système, alors que la dernière est semblable à celle des centres DTE fermés, ainsi que détaillé pour **1600**.⁴⁹⁻⁵⁷



Figures 41 : Voltampérogrammes dans une solution de Bu_4NPF_6 (0.2 M dans le CH_2Cl_2) réalisés sur une électrode de platine a) de 27oo (rouge et vert) et de 27cc (obtenu après irradiations à $\lambda = 350$ nm) (bleu) balayage de potentiels entre -0.35 et 0.85 V ($v = 0.1 \text{ V.s}^{-1}$) b) de 27oo (rouge) et de 27cc (obtenu après irradiations à $\lambda = 350$ nm) (bleu) balayage de potentiels entre -0.35 et 1.45 V ($v = 0.1 \text{ V.s}^{-1}$)

Ainsi, toutes ces caractéristiques électrochimiques du complexe **27oo** (analogue au composé **16oo** du chapitre 2), suggèrent qu'une simple cyclisation d'unité DTE se produit à environ $E = 0.6 \text{ V}$, alors que la seconde peut être obtenue après une oxydation à $E = 1.26 \text{ V}$.

	$E_{pa}^{0/3+}$	E_{pc}	$E_{p,a2}$		
27oo	0.53	0.39	1.34		
	$E_{1/2}^{0/+ a}$	$E_{1/2}^{+/2+ a}$	$E_{1/2}^{2+/3+ a}$	$E_{1/2}^{3+/4+ a}$	$E_{p,a}$
27cc	0.083	0.20	0.32	0.49	1.34

Tableau 12 : Valeurs des potentiels d'oxydations (V vs ECS) des composés 27oo, et de 27cc dans une solution de Bu_4NPF_6 (0.2 M dans le CH_2Cl_2), $v = 0.1 \text{ V.s}^{-1}$. $^a\Delta E_p = 60 - 70 \text{ mV}$, $i_{p,a}/i_{p,c} = 1$

5. CONCLUSION

Dans ce chapitre, ont été exposé la préparation et les études en solution de composés possédant des centres de ruthénium riches en électrons et des connecteurs de type thiols pour les greffer sur des surfaces.

Les premiers tests de greffage de composés possédant un centre ruthénium sur une surface d'or, réalisés avec le complexe **12** semblent être prometteurs. En effet, l'oxydation réversible du centre métallique des espèces greffées a pu être observée après la fonctionnalisation de la surface.

La valeur expérimentale obtenue de la concentration surfacique de **12**, lors des premières fabrications de SAMs est plus faible d'un ordre de grandeur par rapport à la valeur théorique. Des essais de fabrication seront réalisés sous atmosphère inerte et devraient permettre d'améliorer la qualité des monocouches et de se rapprocher de la concentration théorique sur les surfaces.

D'autre part, le composé bimétallique **19o** possédant une unité DTE, deux centres ruthénium et une fonction d'accroche de type thiol à longue chaîne alkyle a montré les mêmes caractéristiques que son complexe parent.⁹ Ceci laisse envisager, lors de la fabrication de SAMs à partir de ce composé, la réalisation de surfaces, possédant les mêmes propriétés de commutation que celles observées pour les molécules en solution.

Enfin, une voie de synthèse reste à trouver afin de préparer le composé possédant un centre ruthénium, une unité DTE et un connecteur de type thiol qui permettrait de réaliser une modulation de la communication électronique, entre une surface sur lequel il serait accroché et le centre redox ruthénium qu'il possède.

La réalisation de jonctions moléculaires photo-modulables contenant **24**, présentant une commutation de conductivité bi-directionnelle sous l'influence d'irradiations lumineuses ultraviolettes et visibles a été démontré au travers de différentes études. Ceci a été rendu possible par l'insertion au sein d'un nanogap élaboré à l'aide d'une technique OWL d'un commutateur moléculaire contenant une unité photochrome DTE ainsi que deux centres ruthénium.

L'ensemble des calculs théoriques effectués sur le composé **24** ont révélé que les acétylures de ruthénium diminuent de façon judicieuse le couplage électronique entre les unités DTE et les électrodes métalliques. Ceci permet de conserver la réversibilité photochimique du dispositif. Ces calculs ont également permis de montrer que la délocalisation électronique, présente sur l'orbitale moléculaire HOMO de l'isomère **24c** (qui se trouve proche du niveau énergétique de Fermi de la jonction moléculaire), était suffisamment importante pour permettre une bonne conductivité du système. La commutation de la conductivité du dispositif, obtenue par l'isomérisation de **24c** en **24o** au sein de la MTJ a été rationalisée, par la faible délocalisation électronique qui existe dans l'orbitale moléculaire HOMO de **24o**. Ce travail a fait objet d'une publication scientifique.⁷³

De plus, les jonctions moléculaires préparées à partir de **24**, ont démontré un potentiel certain, du fait de la modulation réversible de la conductivité, qui a pu être réalisée pour la première fois, à l'aide de stimuli lumineux et d'oxydation électrochimiques.

L'insertion future du complexe trimétallique **2700** dans ce type de dispositifs doit également permettre de réaliser des jonctions moléculaires possédant un état de commutation supplémentaire. En effet, en plus des états complètement ouverts et fermés des unités DTE de ce composé obtenus à l'aide d'irradiations lumineuses, l'état ouvert-fermé de **27** doit être également accessible, lors de l'application d'un stimulus d'oxydation électrochimique. Le composé **27** inséré dans des jonctions moléculaires, devrait ainsi présenter trois états avec des propriétés différentes.

Références bibliographiques

- (1) Joachim, C.; Gimzewski, J. K.; Aviram, A. *Nature* **2000**, *408*, 541.
- (2) Rau, H. *Photochromism: Molecules and Systems*; ed. H. Dürr and H. Bouas-Laurent, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- (3) *Photoreactive Organic Thin Films*; ed. Z. Sekkat and W. Knoll, Academic Press, Elsevier Science, USA, 2002.
- (4) Ichimura, K. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1847.
- (5) Natansohn, A.; Rochon, P. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4139.
- (6) Han, M.; Ishikawa, D.; Honda, T.; Ito, E.; Hara, M. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3598.
- (7) Kudernac, T.; van der Molen, S. J.; van Wees, B. J.; Feringa, B. L. *Chem. Commun.* **2006**, 3597.
- (8) Browne, W. R.; Kudernac, T.; Katsonis, N.; Areephong, J.; Hjelm, J.; Feringa, B. L. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1183.
- (9) Liu, Y.; Lagrost, C.; Costuas, K.; Tchouar, N.; Bozec, H. L.; Rigaut, S. *Chem. Commun.* **2008**, 6117.
- (10) Chen, X.; Jeon, Y.-M.; Jang, J.-W.; Qin, L.; Huo, F.; Wei, W.; Mirkin, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8166.
- (11) Chen, X.; Braunschweig, A. B.; Wiester, M. J.; Yeganeh, S.; Ratner, M. A.; Mirkin, C. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5178.
- (12) Masuda, T.; Irie, M.; Uosaki, K. *Thin Solid Films* **2009**, *518*, 591.
- (13) Gauthier, N.; Tchouar, N.; Justaud, F.; Argouarch, G.; Cifuentes, M. P.; Toupet, L.; Touchard, D.; Halet, J.-F.; Rigaut, S.; Humphrey, M. G.; Costuas, K.; Paul, F. *Organometallics* **2009**, *28*, 2253.
- (14) Nitzan, A.; Ratner, M. A. *Science* **2003**, *300*, 1384.
- (15) Tao, N. J. *Nat Nano* **2006**, *1*, 173.
- (16) Lindsay, S. M.; Ratner, M. A. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 23.
- (17) Mantooth, B. A.; Weiss, P. S. *Proceedings of the IEEE* **2003**, *91*, 1785.
- (18) Tour, J. M.; Kozaki, M.; Seminario, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8486.
- (19) Tour, J. M. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 791.
- (20) Aviram, A.; Ratner, M. A. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277.
- (21) Tans, S. J.; Verschueren, A. R. M.; Dekker, C. *Nature* **1998**, *393*, 49.
- (22) Pease, A. R.; Jeppesen, J. O.; Stoddart, J. F.; Luo, Y.; Collier, C. P.; Heath, J. R. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 433.
- (23) Meng, F.; Jiang, L.; Zheng, K.; Goh, C. F.; Lim, S.; Hng, H. H.; Ma, J.; Boey, F.; Chen, X. *Small* **2011**, *7*, 2957.
- (24) Tsai, C.-S.; Wang, J.-K.; Skodje, R. T.; Lin, J.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10788.
- (25) del Valle, M.; Gutierrez, R.; Tejedor, C.; Cuniberti, G. *Nat Nano* **2007**, *2*, 176.
- (26) Comstock, M. J.; Levy, N.; Kirakosian, A.; Cho, J.; Lauterwasser, F.; Harvey, J. H.; Strubbe, D. A.; Fréchet, J. M. J.; Trauner, D.; Louie, S. G.; Crommie, M. F. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 038301.
- (27) Kronemeijer, A. J.; Akkerman, H. B.; Kudernac, T.; van Wees, B. J.; Feringa, B. L.; Blom, P. W. M.; de Boer, B. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1467.
- (28) Katsonis, N.; Kudernac, T.; Walko, M.; van der Molen, S. J.; van Wees, B. J.; Feringa, B. L. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1397.

- (29) Uchida, K.; Yamanoi, Y.; Yonezawa, T.; Nishihara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9239.
- (30) Kudernac, T.; Katsonis, N.; Browne, W. R.; Feringa, B. L. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7168.
- (31) Tam, E. S.; Parks, J. J.; Shum, W. W.; Zhong, Y.-W.; Santiago-Berrinos, M. B.; Zheng, X.; Yang, W.; Chan, G. K. L.; Abruña, H. D.; Ralph, D. C. *ACS Nano* **2011**, *5*, 5115.
- (32) Ferri, V.; Elbing, M.; Pace, G.; Dickey, M. D.; Zharnikov, M.; Samorì, P.; Mayor, M.; Rampi, M. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3407.
- (33) Dulić, D.; van der Molen, S.; Kudernac, T.; Jonkman, H.; de Jong, J.; Bowden, T.; van Esch, J.; Feringa, B.; van Wees, B. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*.
- (34) Kim; Beebe, J. M.; Olivier, C. I.; Rigaut, S. p.; Touchard, D.; Kushmerick, J. G.; Zhu, X. Y.; Frisbie, C. D. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7521.
- (35) Luo, L.; Benameur, A.; Brignou, P.; Choi, S. H.; Rigaut, S.; Frisbie, C. D. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 19955.
- (36) Chen, X.; Yeganeh, S.; Qin, L.; Li, S.; Xue, C.; Braunschweig, A. B.; Schatz, G. C.; Ratner, M. A.; Mirkin, C. A. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 3974.
- (37) Pearson, D. L.; Tour, J. M. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1376.
- (38) Hortholary, C. d.; Coudret, C. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2167.
- (39) Benameur, A.; Brignou, P.; Di Piazza, E.; Hervault, Y.-M.; Norel, L.; Rigaut, S. *New J. Chem.* **2011**, *35*, 2105.
- (40) Persigehl, P.; Jordan, R.; Nuyken, O. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6977.
- (41) Touchard, D.; Haquette, P.; Guesmi, S.; Le Pichon, L.; Daridor, A.; Toupet, L. Ø.; Dixneuf, P. H. *Organometallics* **1997**, *16*, 3640.
- (42) Costuas, K.; Rigaut, S. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5643.
- (43) Zális, S.; Winter, R. F.; Kaim, W. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1383.
- (44) Rigaut, S. p.; Olivier, C. I.; Costuas, K.; Choua, S.; Fadhel, O.; Massue, J.; Turek, P.; Saillard, J.-Y.; Dixneuf, P. H.; Touchard, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5859.
- (45) Vacher, A.; Benameur, A.; Ndiaye, C. M.; Touchard, D.; Rigaut, S. *Organometallics* **2009**, *28*, 6096.
- (46) Rigaut, S.; Massue, J.; Touchard, D.; Fillaut, J.-L.; Golhen, S.; Dixneuf, P. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4513.
- (47) Powell, C. E.; Cifuentes, M. P.; Morrall, J. P.; Stranger, R.; Humphrey, M. G.; Samoc, M.; Luther-Davies, B.; Heath, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *125*, 602.
- (48) Schreiber, F. *Prog. Surf. Sci.* **2000**, *65*, 151.
- (49) Gorodetsky, B.; Samachetty, H. D.; Donkers, R. L.; Workentin, M. S.; Branda, N. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2812.
- (50) Gorodetsky, B.; Branda, N. R. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 786.
- (51) Peters, A.; Branda, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3404.
- (52) Peters, A.; Branda, N. R. *Chem. Commun.* **2003**, 954.
- (53) Browne, W. R.; de Jong, J. J. D.; Kudernac, T.; Walko, M.; Lucas, L. N.; Uchida, K.; van Esch, J. H.; L., F. B. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6430
- (54) Browne, W. R.; de Jong, J. J. D.; Kudernac, T.; Walko, M.; Lucas, L. N.; Uchida, K.; van Esch, J. H.; L., F. B. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6414
- (55) Léaustic, A.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Maurel, F.; Midelton, S.; Guillot, R.; Mé tivier, R.; Nakatani, K.; Yu, P. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2246.

- (56) Guirado, G.; Coudret, C.; Hliwa, M.; Launay, J.-P. *J. Phys Chem. B* **2005**, *109*, 17445.
- (57) Moriyama, Y.; Matsuda, K.; Tanifuji, N.; Irie, S.; Irie, M. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3315.
- (58) Browne, W. R.; de Jong, J. J. D.; Kudernac, T.; Walko, M.; Lucas, L. N.; Uchida, K.; van Esch, J. H.; L., F. B. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6430
- (59) Browne, W. R.; de Jong, J. J. D.; Kudernac, T.; Walko, M.; Lucas, L. N.; Uchida, K.; van Esch, J. H.; L., F. B. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6414
- (60) Soheili, A.; Albaneze-Walker, J.; Murry, J. A.; Dormer, P. G.; Hughes, D. L. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4191.
- (61) Osuka, A.; Fujikane, D.; Shinmori, H.; Kobatake, S.; Irie, M. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3913.
- (62) Imry, Y.; Landauer, R. *Reviews of Modern Physics* **1999**, *71*, S306.
- (63) Brandbyge, M.; Mozos, J.-L.; Ordejen, P.; Taylor, J.; Stokbro, K. *Physical Review B* **2002**, *65*, 165401.
- (64) Taylor, J.; Guo, H.; Wang, J. *Physical Review B* **2001**, *63*, 245407.
- (65) Odell, A.; Delin, A.; Johansson, B.; Rungger, I.; Sanvito, S. *ACS Nano* **2010**, *4*, 2635.
- (66) Ramachandran, G. K.; Hopson, T. J.; Rawlett, A. M.; Nagahara, L. A.; Primak, A.; Lindsay, S. M. *Science* **2003**, *300*, 1413.
- (67) Vericat, C.; Vela, M. E.; Benitez, G.; Carro, P.; Salvarezza, R. C. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1805.
- (68) Krüger, D.; Fuchs, H.; Rousseau, R.; Marx, D.; Parrinello, M. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 186402.
- (69) Romaner, L.; Heimel, G.; Gruber, M.; Brédas, J.-L.; Zojer, E. *Small* **2006**, *2*, 1468.
- (70) Batista, R. J. C.; Ordejón, P.; Chacham, H.; Artacho, E. *Physical Review B* **2007**, *75*, 041402.
- (71) Lewis, M.; Tarlov, M.; Carron, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9574.
- (72) Kumar, A. S.; Ye, T.; Takami, T.; Yu, B.-C.; Flatt, A. K.; Tour, J. M.; Weiss, P. S. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1644.
- (73) Meng, F.; Hervault, Y.-M.; Norel, L.; Costuas, K.; Van Dyck, C.; Geskin, V.; Cornil, J.; Hng, H. H.; Rigaut, S.; Chen, X. *Chemical Science* **2012**, *3*, 3113.

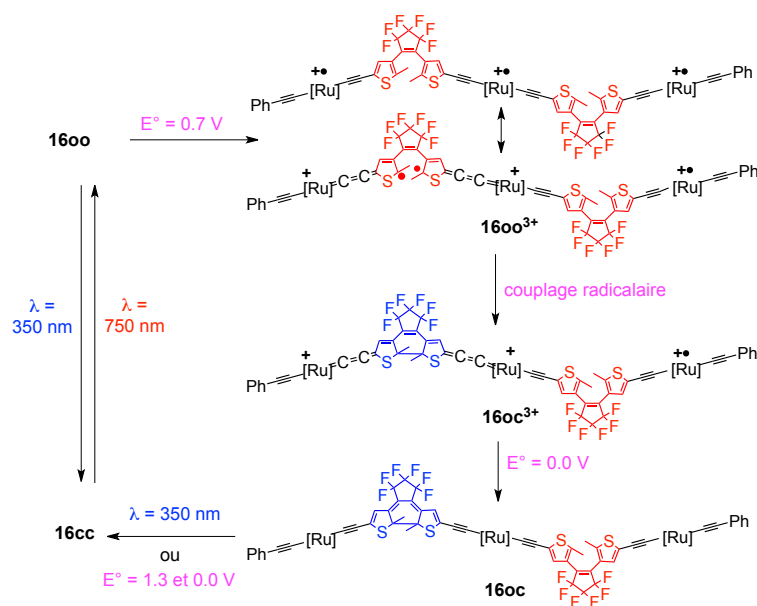
CONCLUSION GÉNÉRALE

Au début de ce travail nous avons un total de quatre objectifs différents :

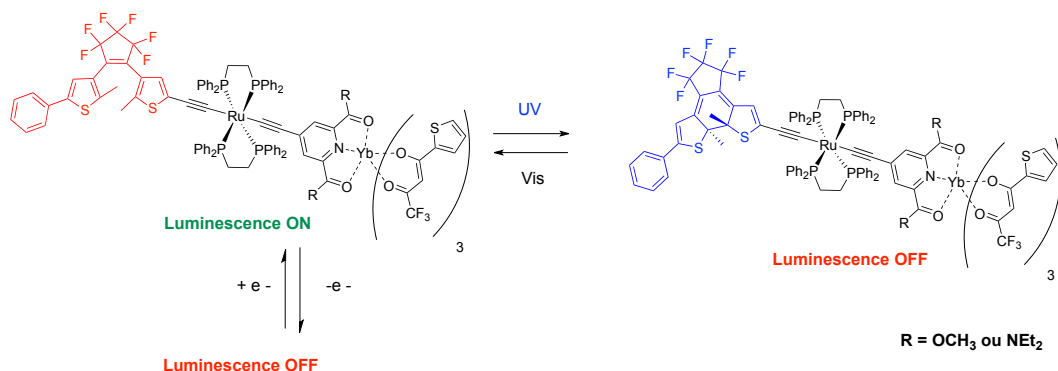
- (1) Nous souhaitions dans un premier temps utiliser les propriétés de trois centres de type acétylure de ruthénium dans une association avec deux unités DTE afin d'en contrôler les fermetures successives.
- (2) Dans un second temps, nous souhaitions associer un ligand de type pyridinedicarbonyle comportant une unité DTE à un ion ytterbium, afin d'en commuter la luminescence.
- (3) Le troisième objectif que nous avions était la préparation et l'étude de fils moléculaires possédant des propriétés de blocage de Coulomb, à base de ruthénium, dans le but de réaliser des mesures de conductivité
- (4) Le dernier objectif que nous souhaitions réaliser était l'adaptation de commutateurs organométalliques à réponses multiples sur des surfaces métalliques. En effet, nous souhaitions, adapter un composé de type [Ru]-DTE-[Ru]-S (où S représente une fonction thiol), sur une surface métallique afin d'en moduler les propriétés d'absorptions UV-visible, ainsi que le potentiel d'oxydation. Au travers d'un complexe de type [Ru]-DTE-S, nous souhaitions moduler la vitesse de transfert d'électron entre la surface et le centre ruthénium. Enfin, nous souhaitions réaliser deux complexes S-[Ru]-DTE-[Ru]-S et S-[Ru]-DTE-[Ru]-DTE-[Ru]-S, pour construire des jonctions moléculaires, dont la conductivité peut être modulée à l'aide de stimuli lumineux et électrochimiques.

Nous avons donc, dans une première partie, réalisé la synthèse d'un complexe trimétallique de type acétylure de ruthénium portant deux unités DTE. Les études de photoisomérisation de celui-ci ont montré que les deux fragments photochromes se cyclisaient de façon successive lors d'irradiations lumineuses UV. Une macro-électrolyse au potentiel d'oxydation des centres ruthénium, suivie d'une réduction, a montré la formation sélective de l'espèce comportant une unité DTE fermée, et une autre ouverte. Nous sommes également parvenus à cycliser le dernier fragment photochrome encore ouvert de cette espèce avec des irradiations lumineuses UV ou lors d'une oxydation à un potentiel plus élevé. Ce système a par ailleurs montré sa réversibilité complète avec des irradiations lumineuses visibles. Cette association est la première à pouvoir permettre le contrôle des fermetures successives de deux unités photochromes identiques.

CONCLUSION

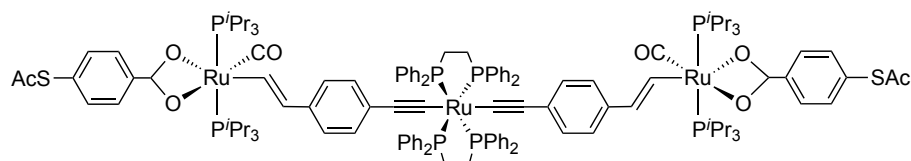


Nous avons ensuite préparé deux ligands pyridinedicarbonyles comportant une unité DTE. Nous avons étudié le comportement photochrome de ces deux composés et observé que les fragments photochromes se cyclisaient complètement à l'aide d'irradiations lumineuses UV. Nous avons ensuite réalisé une première complexation d'un de ces composés avec un ion Yb^{3+} . Des études de photoisomérisation de ce composé restent à effectuer afin d'en connaître le photochromisme. Des études de luminescence de ce complexe devraient permettre de savoir si celle-ci peut être commutée entre les différents états de l'unité DTE. Un second complexe comportant un centre acétylure de ruthénium entre l'unité photochrome et l'ion lanthanide, devrait permettre d'obtenir un composé dont la luminescence pourra être sensibilisée à plus basse énergie et commutée à l'aide d'un second stimulus de type électrochimique.



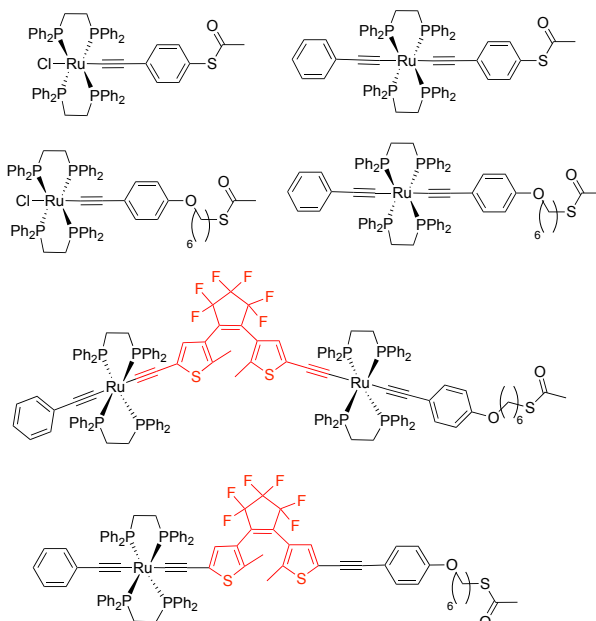
Dans le but d'obtenir de nouveaux fils moléculaires, un total de sept complexes de ruthénium à ligands riches en carbones et portant des fonctions permettant une attache sur des surfaces métalli-

ques ont ensuite été préparés et étudiés en solution. Des études d'absorptions UV-visible, ainsi qu'électrochimiques ont été réalisées afin d'évaluer l'effet électronique des ligands de type benzoate portant une fonction thiol, coordonnés aux complexes et qui permettront une attache avec une surface métallique d'or. Deux complexes de type acétylure de ruthénium possédant des fonctions thioacétate ont également été préparés afin de pouvoir comparer les propriétés de conduction du courant de toutes ces birques dans des jonctions moléculaires.

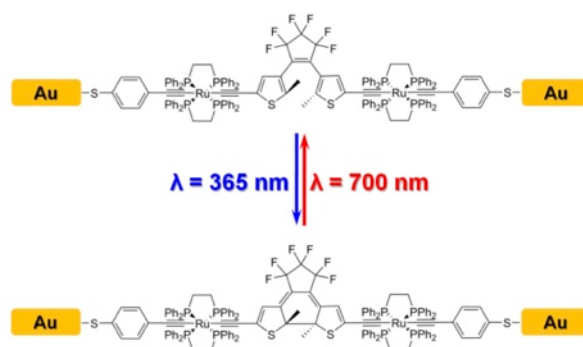


Enfin, plusieurs complexes organométalliques à réponses multiples ont été préparés et étudiés pour des adaptations sur des surfaces métalliques. Quatre complexes monométalliques possédant deux types de fonctions d'accroche différentes permettront de réaliser des tests d'adaptation de ce type de molécule sur une surface d'or. La fonction d'accroche utilisée lors d'un premier test, qui possède une longue chaîne alkyle permettant une bonne organisation des molécules sur les surfaces, a été reprise afin de préparer un complexe une unité DTE, deux centres de ruthénium. Les études de photoisomérisation et de réponse à un stimulus électrochimique de ce composé ont été réalisées et une adaptation de celui-ci sur une surface conductrice sera réalisée ultérieurement. La synthèse d'un complexe plus simple possédant un centre acétylure de ruthénium, une unité DTE et une fonction d'accroche adaptée à celui-ci a été tentée. Ce composé pourrait permettre de modifier la vitesse de transfert d'électron entre le centre redox de ruthénium et une surface. Cependant, pour ce dernier, une étape réactionnelle défailante n'a pas permis d'obtenir le composé. D'autres conditions réactionnelles laissent cependant entrevoir une synthèse réalisable.

CONCLUSION

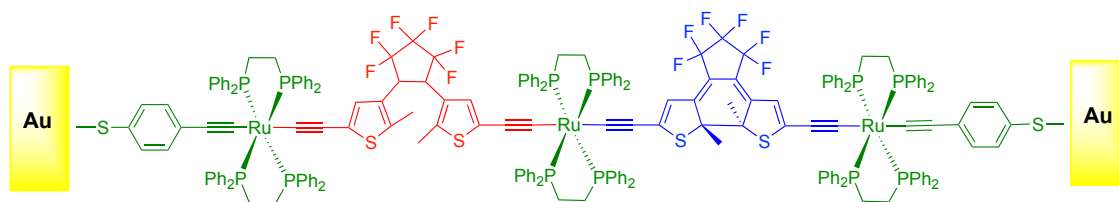


Un troisième complexe bimétallique possédant des fonctions thiol de part et d'autre de la molécule a été préparé et étudié en solution. Ce complexe, possédant une unité DTE, a été inséré au sein de jonctions moléculaires, et a permis de réaliser des dispositifs dont la conductivité est modulable de façon réversible sous l'influence d'un stimulus lumineux. La disposition spatiale des molécules dans les jonctions moléculaires, ainsi que les phénomènes de conductivité ont été rationalisés par des calculs théoriques. Un second dispositif, contenant la même molécule, a été préparé pour une étude de conductivité dans des conditions électrochimiques. La cyclisation de l'unité DTE du composé présent dans les MTJs a pu être pour la première fois réalisée dans ces conditions.



Un dernier complexe trimétallique de ruthénium possédant une structure semblable au composé trimétallique possédant deux unités DTE étudié dans le chapitre II, mais possédant deux fonctions d'accroches a été préparé et étudié en solution. Son adaptation future dans des dispositifs de mesure

de conductivité devraient permettre, *via* l'utilisation de stimuli lumineux et électrochimiques, d'obtenir des jonctions moléculaires possédant trois états avec des réponses différentes.



EXPERIMENTAL PART

EXPERIMENTAL PART

General comments

All reactions were achieved under an inert atmosphere, using the Schlenk techniques. Solvents were freshly distilled under argon using standard procedures : sodium/benzophenone for tetrahydrofuran and diethylether, and calcium hydride for pentane, dichloromethane and 1,2-dichloroethane.

Absorption Spectra are obtained with Uvikon XL spectrometer and on a VARIAN Carry 5000 spectrometer.

All electrochemical experiments were performed in a home-built cylindrical vacuumtight one-compartment cell. A Pt disk and a SCE electrode were used as the counter and reference electrodes. They were introduced like the working electrode (Pt disk polished with 0.25 μm diamond paste before each experiment) via a Teflon screw cap with a suitable fitting. The cell may be attached to a conventional Schlenk line via two side arms equipped with Teflon screw valves and allows experiments to be performed under an atmosphere of argon with approximately 5.0 mL of analyte solution. Solvents for electrochemistry were obtained in the highest available purity from commercial sources (CH_2Cl_2 from Fluka (Burdick&Jackson brand)) and freshly distilled from CaH_2 (CH_2Cl_2) before use. NBu_4PF_6 (0.20 mM) was used as the supporting electrolyte. Ferrocene was used as an internal standard. Electrochemical data were acquired with a computer-controlled Eco Chemie Autolab PGSAT 30 potentiostat using the GPES 4.9 software package.

UV-Visible-NIR Spectroelectrochemical tests are performed in 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ at 296 K , under argon, with a home made Optically Transparent Thin-Layer Electrosynthetic (OTTLE) and a EG&G PAR model 362 potentiostat. The OTTLE cell was also home-built and comprises a Pt-mesh working and counter electrode and a thin silver wire as a pseudo-reference electrode sandwiched between the CaF_2 windows of a conventional liquid IR cell. The working electrode is positioned in the center of the spectrometer beam. The solvents used for the tests are obtained in the highest available purity from commercial sources (1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ from Fluka (Burdick&Jackson brand)) and freshly distilled from CaH_2 before use, freeze-pump-thaw degassed, and transferred into the cell under argon. The electrolyte concentration is 0.2 M Bu_4NPF_6 in 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$.

Macroelectrolysis under argon atmosphere was performed at controlled potential in a two-compartment cell where a Pt plate (3 cm^2) was used as a working electrode and a Pt disk (1 mm of diameter) as a secondary electrode for CV checking. The counter electrode is a platinum grid. Elec-

EXPERIMENTAL PART

trochemical data were acquired with a computer-controlled Eco Chemie Autolab PGSAT 30 potentiostat using the GPES 4.9 software package. For the macroscale electrolysis, a dilute 1,2-C₂H₄Cl₂ solution (ca. 10⁻³ M) of the compounds was prepared with *n*-Bu₄NPF₆ (0.2 M) as the supporting electrolyte. The solvents used for the tests are obtained in the highest available purity from commercial sources (1,2-C₂H₄Cl₂ from Fluka (Burdick&Jackson brand)) and freshly distilled from CaH₂ before use, freeze-pump-thaw degassed, and transferred into the cell under argon. The applied oxidation potential was calibrated upon performing cyclic voltammetry before starting the electrolysis. By recording CVs, the secondary Pt electrode was used to control the consumption of the starting materials throughout the bulk electrolysis. Electrolysis was stopped after the current was dropped to less than 10 % of its initial value. All the reactions and handling of the compounds sensitive to UV light are carried out in the dark.

UV-vis irradiations were performed with a LS series Light Source of ABET technologies, Inc (150 W xenon lamp), with single wavelength light filters “350FS 10- 25” and “750FS 40-25” in a capped UV cell in toluene ([C] \approx 5.10⁻⁵ mol.L⁻¹). UV-vis-NIR spectra were recorded with a Cary 5000 apparatus. Spectra were recorded every 2 minutes during $\lambda_{\text{irr}} = 350$ nm irradiations and every 10 min during $\lambda_{\text{irr}} = 750$ nm irradiations. The irradiations were stopped when two consecutive absorption spectra could be superimposed with a 5 % absorption difference at λ_{max} .

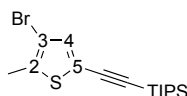
NMR spectra were recorded on a Bruker AC 200 or a Bruker AC 300P respectively at 200 MHz and 300 MHz for ¹H, at 75 MHz for ¹³C and 81 MHz for ³¹P. Chemicals shifts are given in ppm (part per million) and relative to the residual solvent peaks (CHCl₃ or CH₂Cl₂) for ¹H and ¹³C NMR. For ³¹P NMR, phosphoric acid was used as external standard.

IR spectra were recorded on a IFS 28 Bruker spectrometer, and sample were measured in KBr pellets.

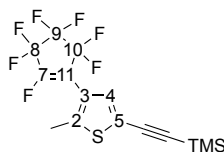
High resolution mass spectra (HRMS) were recorded in Rennes at the CRMPO (Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest) on a ZabSpecTOF (LSIMS at 4 kV) spectrometer Bruker MicrO-Tof-Q II

CHAPTER II

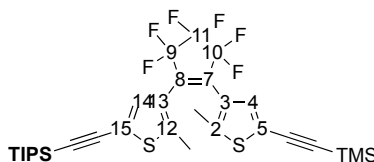
3,5-dibromo-2-methylthiophene (**6**)¹ and 3-bromo-2-methyl-5-trimethylsilylethynylthiophene (**7**),¹ *cis*-[(RuCl₂(dppe)₂](**12**),² [(dppe)₂Ru(Cl)=C=CH-C₆H₅](OTf),³ were prepared as previously reported. All reactions were carried under dark conditions.

[3-Bromo-2-methyl-5-triisopropylsilylethynylthiophene] (8**).**

In a first schlenk tube Pd(PPh₃)₄ (181 mg, 0.16 mmol) and CuI (59 mg, 0.31 mmol) were dried under vacuum for 30 minutes. In a second schlenk tube, a solution of 3,5-dibromo-2-methylthiophene (800 mg, 3.13 mmol), in triethylamine (40 mL) was thoroughly degassed and cannula-transferred in the first schlenk tube. The reaction mixture was then warmed up at 45°C and, after 30 minutes, triisopropylsilylacetylene (0.8 mL, 3.44 mmol) was rapidly added in the schlenk tube. The reaction mixture was further stirred at 45°C for 7 hours. Then, it was allowed to cool down to room temperature before evaporating the solvents under reduced pressure. Then, the residue was extracted with pentane (50 mL). After removal of the solvent, the obtained oil was further purified by column chromatography using pentane as eluent to obtain **8** as a colorless oil (916 mg, 82%). ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, 297 K): δ 7.02 (s, 1 H, C₄H), 2.36 (s, 3 H, CH₃), 1.10 (s, 21H, ((CH₃)₂CH)₃Si) ¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃, 297 K): δ 136.4 (s, C₅) 135.0 (s, C₃), 121.5 (s, C₂), 109.1 (s, C₄), 98.8 (s, C≡C—TIPS), 96.8 (s, C≡C—TIPS), 19.1 (s, CHCH₃), 15.3 (s, CH₃), 11.7 (s, CHSi). HR-MS ESI (*m/z*): 356.0657 ([M]⁺, calcd 356.0629). IR (KBr) (ν cm⁻¹): 2145 (C≡C). Analysis for C₁₆H₂₅BrSiS: C 53.67, H 7.26 (Calcd: C 53.77, H 7.25).

[2-(5-(4-trimethylsilylethynyl)-2-methylthiophen-3-yl)Perfluorocyclopentene] (9).

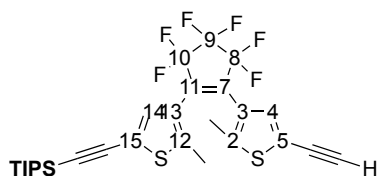
In a first schlenk tube, 3-bromo-2-methyl-5-trimethylsilylethynylthiophene¹ (3.00 g, 10.98 mmol) was dried under vacuum for 45 min, solubilized in THF (40 mL), and cooled at -78 °C. Then, *n*-BuLi (8.20 mL, 1.50 M solution in pentane, 13.18 mmol) was added dropwise under stirring. The reaction mixture was cannula-transferred after two hours in another schlenk tube containing a solution of perfluorocyclopentene (4.40 mL, 32.94 mmol) in THF (20 mL) cooled at -78 °C. The new reaction mixture was left under stirring at -78 °C for 2 more hours and allowed to warm up at room temperature overnight before being quenched with addition of an aqueous hydrochloric acid solution (40 mL, 1% v/v). Then, dichloromethane (20 mL) was added and the organic layer was washed with water (2 × 30 mL). After drying over Na₂SO₄, the solvent was evaporated to obtain a crude product that was purified by column chromatography using pentane as eluent, and to obtain **9** as a red oil (3.40 g, 82%). ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, 297 K): δ 7.21 (s, 1H, C₄H), 2.45 (d, ⁶J_{HF} = 2.8 Hz, 3H, CH₃), 0.27 (s, 9H, Si(CH₃)₃). ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ 131.9 (m, C₇) 146.1 (s, C₂), 132.5 (s, C₄), 122.6 (s, C₃), 120.1 (s, C₅), 119.2-100.9 (m, C₈ + C₉ + C₁₀), 100.9 (C≡C—TMS), 96.4 (C≡C—TMS), 15.0 (d, ⁵J_{CF} = 5.0 Hz, CH₃), 0.0 (s, CH₃Si). HR-MS ESI (*m/z*): 386.0427 ([M]⁺, calcd 386.0395). IR (KBr) (ν cm⁻¹): 2152 (C≡C). Analysis for C₁₅H₁₃F₇SSi: C 46.94, H 3.32 (Calcd: C 46.83, H 3.39).

[((CH₃)₂CH)₃Si—C≡C—(C₁₅S₂F₆H₈)—C≡C—Si(CH₃)₃] (10).

In a first schlenk tube 3-bromo-2-methyl-5-trimethylsilylethynylthiophene (332 mg, 0.93 mmol) was dissolved in THF (20 mL) and cooled to -78 °C. Then, *n*-BuLi (0.7 mL, 1.71 M solution in pentane, 1.21 mmol) was added under stirring. After 2 hours, [C₆H₅—(C₁₅S₂F₆H₈)—C≡C—Si(CH₃)₃] (360 mg, 0.93 mmol), dissolved in THF (20 mL) in a sec-

ond schlenk tube and cooled to $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, was cannula transferred into the first schlenk tube. The resulting reaction mixture was stirred for another two hours at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ and allowed to warm up at room temperature overnight. After hydrolysis with an aqueous HCl solution (10 mL, 1% v/v) and extraction with CH_2Cl_2 ($2 \times 30\text{ mL}$), the organic phase was washed with water ($2 \times 30\text{ mL}$) and dried over Na_2SO_4 . The solvents were evaporated and the product was purified by column chromatography using pentane as eluent to obtain **10** as a white solid (141 mg, 23 %). ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , 297 K): δ 7.20 (s, 1H, C_4H or C_{14}H), 7.17 (s, 1H, C_4H or C_{14}H), 1.90 (s, 3H, CH_3_{DTE}), 1.88 (s, 3H, CH_3_{DTE}), 1.12 (s, 21H, $(\text{CH}_3)_2\text{CHSi}$), 0.25 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2 , 297K): δ 144.4 (s, C_2), 144.2 (s, C_{12}), 136.5 (m, $\text{C}_7 + \text{C}_{11}$), 132.7 (s, C_{14}), 132.2 (s, C_4), 126.0 (s, C_3), 125.1 (s, C_{13}), 122.8 (s, C_{15}), 122.4 (s, C_5), 116.7-111.6 (m, $\text{C}_8 + \text{C}_9 + \text{C}_{10}$), 100.6 (s, $\text{C}\equiv\text{C-TMS}$), 98.5 (s, $\text{C}\equiv\text{C-TIPS}$), 97.5 (s, $\text{C}\equiv\text{C-TMS}$), 96.6 (s, $\text{C}\equiv\text{C-TIPS}$), 18.9 (s, CHCH_3), 15.0 (s, $\text{CH}_3_{\text{DTE-TMS}}$), 14.9 (s, $\text{CH}_3_{\text{DTE-TIPS}}$), 11.9 (s, CHSi), 0.0 (s, CH_3Si). HR-MS ESI (m/z): 644.1847 ($[\text{M}]^+$, calcd 644.1857). IR (KBr) (v cm^{-1}): 2149 ($\text{C}\equiv\text{C}$). Analysis for $\text{C}_{31}\text{H}_{38}\text{F}_6\text{Si}_2\text{S}_2$: C 57.74, H 6.22 (Calcd: C 57.73, H 5.94).

[((CH₃)₂CH)₃Si-C≡C-(C₁₅S₂F₆H₈)-C≡C-H] (11).

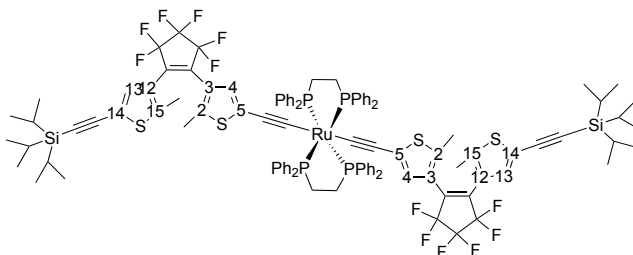


In a schlenk tube, compound **10** (145 mg, 0.22 mmol) and K_2CO_3 (93 mg, 0.67 mmol) were dried under vacuum for 15 minutes. A thoroughly-degassed mixture of dichloromethane (5 mL) and methanol (5 mL) were introduced in the schlenk tube. The resulting solution was left under stirring for 30 min at room temperature. The solvents were removed under reduced pressure and the residue was taken up with ether (30 mL) and purified by flash chromatography with pentane as eluent, leading to **11** as colorless crystals (124 mg, 97 %). ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , 297 K): δ 7.24 (s, 1H, C_4H or C_{14}H), 7.18 (s, 1H, C_4H or C_{14}H), 3.35 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{C-H}$), 1.93 (s, 3H, CH_3_{DTE}), 1.88 (s, 3H, CH_3_{DTE}), 1.13 (s, 21H, $((\text{CH}_3)_2\text{CH})_3\text{Si}$). ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): δ 144.1 (s, C_{12}), 143.5 (s, C_2), 136.5 (m, $\text{C}_7 + \text{C}_{11}$), 133.0 (s, C_{14}), 131.9 (s, C_4), 125.0 (s, C_{13}), 124.8 (s, C_3), 122.6 (s, C_{15}), 121.0 (s, C_5), 116.3-110.7 (m, $\text{C}_8 + \text{C}_9 + \text{C}_{10}$), 98.3 (s, $\text{C}\equiv\text{C-TIPS}$), 97.3 (s, $\text{C}\equiv\text{C-TIPS}$), 82.6 (s, $\text{C}\equiv\text{C-H}$), 76.8 (s, $\text{C}\equiv\text{C-H}$), 19.0 (s, CHCH_3), 14.9 (s, $\text{CH}_3_{\text{DTE-TIPS}}$), 14.8 (s, $\text{CH}_3_{\text{DTE-H}}$),

EXPERIMENTAL PART

11. 7 (s, CHSi) . HR-MS ESI (m/z): 572.1448 ($[M]^{+}$, calcd 572.1462). IR (KBr) (ν cm^{-1}): 3200 ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), 2142 ($\text{C}\equiv\text{C}$). Analysis for $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{SiS}_2$: C 58.74, H 5.23 (Calcd: C 58.72, H 5.28).

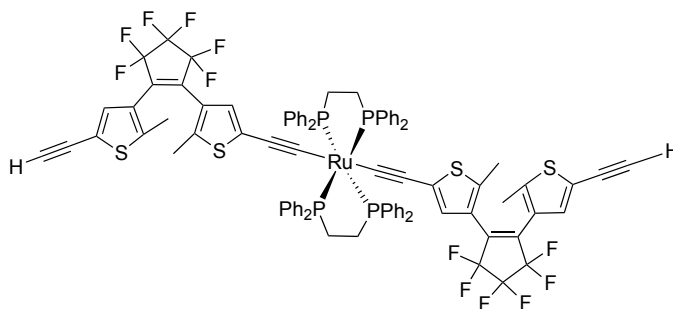
***trans*- [((CH₃)₂CH)₃Si—C≡C—(C₁₅S₂F₆H₈)—C≡C—Ru(dppe)₂—C≡C—(C₁₅S₂F₆H₈)—C≡C—Si(CH(C H₃)₂)₃] (1300).**



In a schlenk tube, *cis*-[RuCl₂(dppe)₂](**12**) (200 mg, 0.21 mmol), **11** (260 mg, 0.45 mmol) and NaPF₆ (139 mg, 1.13 mmol) were dried under vacuum for 30 minutes. Then, a solution of dichloromethane (20 mL) and triethylamine (0.03 mL, 4.20 mmol) was added on the solids. The reaction mixture was stirred at room temperature for 4 days. Then, the solvents were removed under reduced pressure. The residue was taken up in dichloromethane (15 mL) and filtered. The solution was concentrated, the schlenk tube was cooled down to -50 °C, and pentane (50 mL) was slowly added leading to the formation of an orange precipitate that was washed with pentane (2 × 15 mL). Complex **1300** was obtained as an orange powder (342 mg, 82 %). ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ 7.45-7.02 (m, 40 H, C₆H₅), 7.32 (s, 2 H, H_{DTE-TIPS}), 6.25 (s, 2 H, H_{DTE}), 2.63 (m, 8 H, PCH₂CH₂P), 1.95 (s, 6H, CH₃ DTE), 1.92 (s, 6H, CH₃ DTE), 1.17 (s, 42H, ((CH₃)₂CH)₃Si). ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 297 K): δ 7.55-6.76 (m, 40 H, C₆H₅), 7.44 (s, 2 H, H_{DTE-TIPS}), 6.56 (s, 2 H, H_{DTE}), 2.44 (m, 8 H, PCH₂CH₂P), 1.67 (s, 6H, CH₃ DTE), 1.61 (s, 6H, CH₃ DTE), 1.15 (s, 42H, ((CH₃)₂CH)₃Si). ³¹P NMR (121 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ 53.1 (s, PPh₂). ¹³C NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ 143.4 (s, C₁₂+C₂), 137.5 (m), 136.5 (m, *ipso*-C₆H₅), 136.1 (s), 134.0 (m, *o*-C₆H₅), 132.0 (s, C₁₄+C₄), 129.9 (s), 128.8 (m, *p*-C₆H₅), 127.1 (m, *m*-C₆H₅), 125.1 (s, C₁₃+C₃), 123.7 (s), 123.5 (s, C₁₅+C₅), 121. 7 (s), 116.3 (m), 110.9 (m), 107.8 (s, Ru—C≡C—DTE), 98.2 (s, DTE—C≡C—TIPS), 96.5 (s, DTE—C≡C—TIPS), 31.3 (m, [¹J_{PC} + ³J_{PC}] = 23 Hz, PCH₂CH₂P), 18.4 (s, CHCH₃), 14.3 (s, CH₃ DTE), 11.3 (s, CHSi). HR-MS FAB⁺ (m/z): 2040.4518 ($[M]^{+}$, calcd

2040.4552). IR (KBr) (ν cm^{-1}): 2146 ($\text{C}\equiv\text{C}$ —TIPS), 2053 ($\text{C}\equiv\text{C}$ —Ru). Analysis for $\text{C}_{108}\text{H}_{106}\text{F}_{12}\text{P}_4\text{RuS}_4\text{Si}_2$: C 63.67, H 5.20 (Calcd: C 63.54, H 5.23).

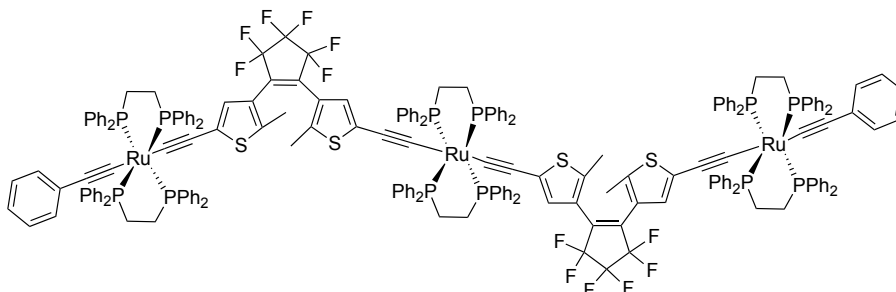
trans-[H—C \equiv C—(C15S2F6H8)—C \equiv C—Ru(dppe)₂—C \equiv C—(C15S2F6H8)—C \equiv C—H] (**14oo**).



In a schlenk tube, **13oo** (50 mg, 0.02 mmol) was dried under vacuum for 30 minutes. Dichloromethane (20 mL) was added on the solid. Then, Bu_4NF (0.06 mL, 1.0 M solution in THF, 0.05 mmol) was added dropwise in solution. The reaction mixture was stirred for 1 hour. Then, methanol (30 mL) was added on the reaction mixture. The solution was concentrated under reduced pressure, leading to the formation of a light green precipitate that was further washed with freshly distilled methanol (2×15 mL). After removal of the remaining solvent, **14oo** is obtained as a light green powder immediately used for the following reaction (35 mg, 85 %). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 297 K) δ : 7.41- 7.02 (m, 40 H, C_6H_5), 7.39 (s, 2 H, $\text{H}_{\text{DTE-H}}$), 6.23 (s, 2 H, H_{DTE}), 3.38 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{C}$ —H), 2.60 (m, 8 H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 1.93 (s, 6H, $\text{CH}_3_{\text{DTE-Ru}}$), 1.82 (s, 6H, $\text{CH}_3_{\text{DTE-H}}$). ^{31}P NMR (121 MHz, CDCl_3 , 297 K) δ : 53.1 (s, PPh_2 dppe). IR (KBr) (ν cm^{-1}): 3250 ($\text{C}\equiv\text{C}$ —H), 2057 ($\text{C}\equiv\text{C}$ —Ru).

EXPERIMENTAL PART

***trans*-[C₆H₅—C≡C—(dppe)₂Ru—C≡C—(C₁₅S₂F₆H₈)—C≡C—Ru(dppe)₂—C≡C—(C₁₅S₂F₆H₈)—C≡C—Ru(dppe)₂—C≡C—C₆H₅] (1600).**

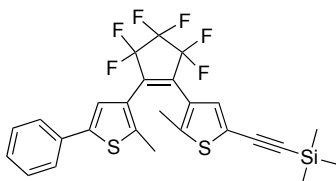


In a first schlenk tube, **1400** (38 mg, 0.02 mmol), was dried under vacuum for 30 minutes. Dichloromethane (20 mL) and triethylamine (0.05 mL, 0.37 mmol) were added on the solid. The solution was cannula-transferred into a second schlenk tube containing $[(dppe)_2Ru(Cl)=C=CH-C_6H_5](OTf)$, (56 mg, 0.06 mmol) and NaPF₆ (13 mg, 0.08 mmol) previously dried under vacuum for 30 minutes. The reaction mixture was stirred at room temperature for 5 days. Then, the solvents were removed under reduced pressure. The residue was taken up in dichloromethane (10 mL) and filtered. After evaporation of the solvents under reduced pressure, the solid was dissolved in dichloromethane (10 mL), and methanol (30 mL) was slowly added leading to the formation of a light brown precipitate that was washed with methanol (2 × 15 mL) and with pentane (2 × 15 mL) to obtain **1600** (55 mg, 79 %). ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 297 K) δ: 7.36-6.91 (m, 130 H C₆H₅), 6.43 (s, 2 H, H_{DTE}), 6.32 (s, 2 H, H_{DTE}), 2.66 (m, 24 H, PCH₂CH₂P), 1.90 (s, 12 H, CH₃ DTE). ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 297 K) δ: 7.87-6.92 (m, 130 H, C₆H₅), 6.84 (s, 2 H, H_{DTE}), 6.72 (s, 2 H, H_{DTE}), 2.53 (m, 24 H, PCH₂CH₂P), 2.00 (s, 12 H, CH₃ DTE). ³¹P NMR (121 MHz, CDCl₃, 297 K) δ: 53.7 (s, dppe_{remote}), 53.2 (s, dppe_{central}). ³¹P NMR (121 MHz, C₆D₆, 297 K) δ: 53.8 (s, dppe_{remote}), 53.3 (s, dppe_{central}). ¹³C NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 297 K) δ: 137.2 (m, *ipso*-C₆H₅(dppe)), 136.7 (m, *ipso*-C₆H₅ (dppe)), 136.0 (s), 135.7 (s), 134.5 (m, *o*-C₆H₅ (dppe)), 134.1 (m, *o*-C₆H₅ (dppe)), 133.8 (m, *o*-C₆H₅ (dppe)), 130.5 (s, *ipso*-C₆H₅), 129.8 (s, *o*-C₆H₅), 129.5 (s), 128.9 (m, *p*-C₆H₅ (dppe)), 128.6 (m, *p*-C₆H₅ (dppe)), 127.6 (s, *m*-C₆H₅), 127.2 (m, *m*-C₆H₅ (dppe)), 127.1 (m, *m*-C₆H₅ (dppe)), 124.2 (s), 124.1 (s), 124.0 (s), 123.1 (s, *p*-C₆H₅), 117.6 (s), 107.9 and 106.8 (s, Ru—C≡C—DTE), 31.4 (m, ¹J_{PC} + ³J_{PC} = 23 Hz, PCH₂CH₂P), 14.38 (s, CH₃ DTE). HR-MS FAB⁺ 3724.5970 (*m/z*): ([M]⁺, calcd 3724.5970). IR (KBr) (ν cm⁻¹): 2050 (C≡C). Analysis for C₂₁₀H₁₇₀F₁₂P₁₂Ru₃S₄: C 67.92, H 4.67 (Calcd: C 67.72, H 4.60).

CHAPTER III

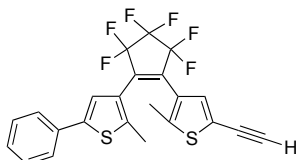
3,5-dibromo-2-methylthiophene (**1**),¹ 3-bromo-2-methyl-5-trimethylsilylethynylthiophene (**2**),¹ [3-Bromo-2-phenyl-5-methylthiophene] (**3**)⁴ were prepared as previously reported.

[C₆H₅—(C₁₅S₂F₆H₈)—C≡C—Si(CH₃)₃] (**5o**).⁵



In a first schlenk tube **3** (442 mg, 1.74 mmol) was dissolved in THF (20 mL) and cooled to -78 °C. Then, *n*-BuLi (1.3 mL, 1.61 M solution in pentane, 2.09 mmol) was added under stirring. After 2 hours, **4** (676 mg, 1.75 mmol) was dissolved in THF (20 mL) in a second schlenk tube, cooled to -78 °C and cannula transferred into the first schlenk tube. The resulting reaction mixture was stirred for another two hours at this temperature and allowed to warm up at room temperature overnight. Following hydrolysis with an aqueous HCl solution (10 mL, 1% v/v) and extraction with CH₂Cl₂ (2 × 30 mL), the organic phase was washed with water (2 × 30 mL) and dried over Na₂SO₄. The solvents were evaporated and the product was purified by column chromatography using pentane as eluent to obtain **5o** as a colorless solid (254 mg, 27%). ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, 297K): δ 7.52-7.39 (m, 7H, C₆H₅ + 2 H_{DTE}), 1.93 (s, 3H, CH₃ DTE), 1.90 (s, 3H, CH₃ DTE), 0.25 (s, 9H, Si(CH₃)₃). HR-MS ESI (*m/z*): 644.1847 ([M]⁺, calcd 644.1857).

[C₆H₅—(C₁₅S₂F₆H₈)—C≡C—H] (**6o**).

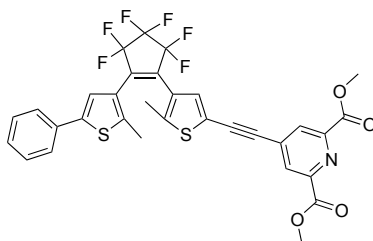


In a schlenk tube, compound **5o** (222 mg, 0.42 mmol) and K₂CO₃ (171 mg, 1.23 mmol) were dried under vacuum for 15 minutes. A well-degassed mixture of dichloromethane (20 mL) and methanol

EXPERIMENTAL PART

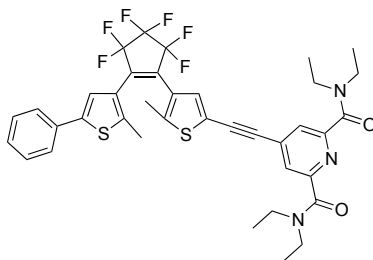
(20 mL) were added on the solids. The reaction mixture was stirred for 30 min and the solvent was removed under reduced pressure. The residue was taken up with ether (30 mL) and purified by flash chromatography with pentane as eluant, leading to **6o** as colorless oil (160 mg, 82 %). ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , 297 K): δ 7.58-7.36 (m, 7H, $\text{C}_6\text{H}_5 + 2 \text{H}_{\text{DTE}}$), 3.38 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), 1.96 (s, 3H, CH_3_{DTE}), 1.95 (s, 3H, CH_3_{DTE}). HR-MS ESI (m/z): 469.0519 ($[\text{M}^+\text{H}]^+$, calcd 469.0521).

$[\text{C}_6\text{H}_5-(\text{C}_{15}\text{S}_2\text{F}_6\text{H}_8)-\text{C}\equiv\text{C}-m,m-(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}]$ (8o**).**



In a schlenk tube **6o** (38 mg, 0.08 mmol), dimethyl-4-iodopyridine-2,6-dicarboxylate (34 mg, 0.11 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (4 mg, 0.005 mmol) and CuI (2 mg, 0.01 mmol) were dried under vacuum for 30 minutes. Then, well degassed THF (20 mL) and diisopropylethylamine (0.03 mL, 0.16 mmol) were added on the solids. The reaction mixture was stirred for 14 hours and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was taken up in dichloromethane and purified by column chromatography using ethyl acetate and pentane (1/1) as eluents, to obtain **8o** as a brown oil (28 mg, 52%). ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , 297 K): δ 8.36 (s, 2H, $\text{H}_{\text{C}_5\text{H}_4\text{N}}$), 7.53-7.31 (m, 7H, $\text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{H}_{\text{DTE}}$), 4.06 (s, 6H, OCH_3), 1.96 (s, 3H, CH_3_{DTE}), 1.95 (s, 3H, CH_3_{DTE}).

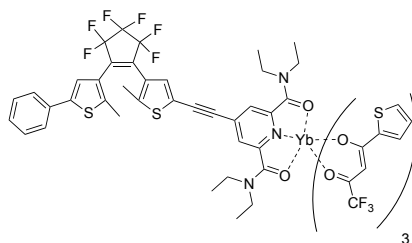
$[\text{C}_6\text{H}_5-(\text{C}_{15}\text{S}_2\text{F}_6\text{H}_8)-\text{C}\equiv\text{C}-m,m-(\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}]$ (9o**).**



In a schlenk tube **6o** (77 mg, 0.16 mmol), 4-iodo-2,6-bis(diethylcarbamoyl)pyridine (79 mg, 0.20 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (7 mg, 0.01 mmol) and CuI (4 mg, 0.02 mmol) were dried under vacuum for

30 minutes. Then, well degassed THF (20 mL) and diisopropylethylamine (0.05 mL, 0.32 mmol) were added on the solids. The reaction mixture was stirred and the solvent was removed under reduced pressure. The product was taken up in dichloromethane and purified by column chromatography using ethyl acetate and pentane (1/1) as eluent, to obtain **9o** as a deep yellow oil (90 mg, 74%). ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ 7.61 (s, 2H, H_{C₅H₄N}), 7.57-7.28 (m, 7H, C₆H₅ + 2H_{DTE}), 3.53 (q, 4H, ²J = 8 Hz, NCH₂), 3.33 (q, 4H, ²J = 8 Hz, NCH₂), 2.00 (s, 3H, CH₃_{DTE}), 1.99 (s, 3H, CH₃_{DTE}), 1.23 (q, 6H, ²J = 8 Hz, NCH₂CH₃), 1.14 (q, 6H, ²J = 8 Hz, NCH₂CH₃).

[C₆H₅—(C₁₅S₂F₆H₈)—C≡C—*m,m*-(CON(CH₂CH₃)₂)₂—C₅H₄N—Yb(TTA)₃] (11o).

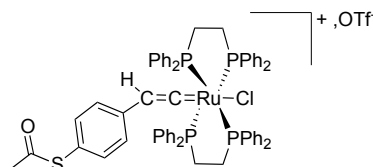


In a schlenk tube, **9o** (5.5 mg, 0.007 mmol) and Yb(TTA)₃·2H₂O (6.5 mg, 0.007 mmol), were dried under vacuum. Then well degassed dichloromethane was added on the solids. The reaction mixture was stirred for 14 hours and the solvents were removed under reduced pressure. No further purification was done to obtain **11o** as a deep yellow solid (11.5 mg, 95%). ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ 8.37 (s, 2H, H_{C₅H₄N}), 7.75 (s, 1H, H_{DTE}), 7.68 (s, 1H, H_{DTE}), 7.24 (3H, thiényl_{TTA}), 7.16-6.68 (m, 5 H, C₆H₅), 6.80 (3H, thiényl_{TTA}), 4.68 (3H, thiényl_{TTA}), 3.06 (40H), 2.61 (s, 6H, CH₃_{DTE}), 1.26 (16H), -15.06 (3H, CH_{TTA}).

CHAPTER IV

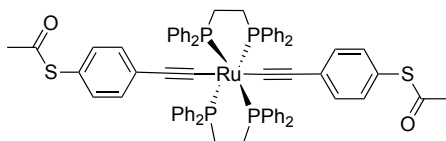
The compound $p\text{-C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-SAc}$,^{6,7} was prepared as previously reported.

***trans*-[(dppe)₂(Cl)Ru=C=CH-*p*-C₆H₄-SAc](OTf) (27).**



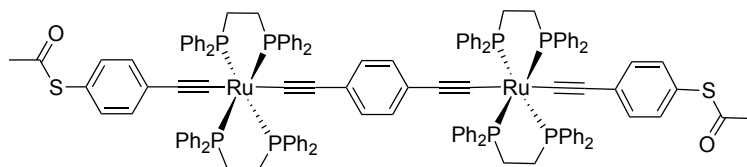
In a Schlenk tube, [(dppe)₂RuCl][OTf] (1.863 g, 1.75 mmol) and AcS-*p*-C₆H₄-C≡CH (363 mg, 2.06 mmol) were dried under vacuum for 30 minutes. Then, well degassed dichloromethane (100 mL) was added onto the solids. The reaction mixture was stirred for 24 hours and the solvents were removed under reduced pressure. The residue was taken up in dichloromethane (30 mL) and pentane (70 mL) was slowly added, leading to the formation of a green precipitate, that was washed with pentane (2 × 15 mL). Complex **27** was obtained as a light green powder (2.05 g, 95%). ³¹P{¹H} NMR (121 MHz, CDCl₃, 297 K): δ 36.1 (s, PPh₂). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 297 K) : δ 7.37-7.08 (m, 40H, C₆H₅), 6.57 (d, ³J_{H-H} = 9.0 Hz, 2H, *o*-C₆H₄-*p*-SCOCH₃), 5.67 (d, 2H, ³J_{H-H} = 9.0 Hz, *m*-C₆H₄-*p*-SCOCH₃), 4.49 (br., 1H, Ru=C=CH), 2.94 (m, 8H, PCH₂CH₂P), 2.36 (s, 3H, COCH₃). ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, CD₂Cl₂, 297 K,) : δ 353.01 (quint., Ru=C, ²J_(P,C) = 13 Hz), 193.88 (s, CO), 134.30 (*m*-C₆H₄-SCOCH₃), 134.09 (s, *o*-C₆H₅), 133.31 (s, *o*-C₆H₅), 131.52 (s, *p*-C₆H₅), 130.93 (s, *p*-C₆H₅), 131.28 (m, *ipso*-C₆H₅), 128.85 (s, *m*-C₆H₅), 128.11 (s, *m*-C₆H₅), 127.87 (s, *p*-C₆H₄-*p*-SCOCH₃), 127.62 (s, *o*-C₆H₄-*p*-SCOCH₃), 125.33 (s, *ipso*-C₆H₄-*p*-SCOCH₃), 108.81 (s, Ru=C=CH), 29.99 (s, COCH₃), 28.60 (m., CH₂ (dppe), |¹J_(P,C) + ³J_(P,C)| = 22 Hz). IR (KBr): ν = 1705 cm⁻¹ (C=O), 1633 cm⁻¹ (C=C). HR-MS FAB⁺ 1109.1768 (*m/z*): ([M]⁺ calcd 1109.1734). IR (KBr) (ν cm⁻¹): 2050 (C≡C). Elemental analysis (%) for C₆₃H₅₆ClF₃O₄P₄RuS₂, 0.33 CH₂Cl₂: C 58.79, H 4.58, S 4.74 (calcd: C 58.59, H 4.62, S 4.79).

trans-[AcS-*p*-C₆H₄-C≡C-Ru(dppe)₂-C≡C-*p*-C₆H₄-SAc] (**29**).



In a schlenk tube, *trans*-[(dppe)₂(Cl)Ru=C=CH-*p*-C₆H₄-SAc](OTf) (154 mg, 0.12 mmol), AcS-*p*-C₆H₄-C≡CH (26 mg, 0.15 mmol), NaPF₆ (82 mg, 0.49 mmol), were dried under vacuum for 30 minutes. Then dichloromethane (20 mL) and triethylamine (0.30 mL, 2.45 mmol) were added on the solids. The reaction mixture was stirred for 2 days. Then, the solvents were removed under reduced pressure. The residue was taken up in dichloromethane (15 mL) and cannula transferred through a filter paper in an other schlenk. The first schlenk was rinsed (2 × 15 mL) and further cannula transferred. The solution was concentrated, the schlenk tube was cooled down to -50 °C, and pentane (50 mL) was slowly added leading to the formation of a yellow precipitate that was washed with pentane (2 × 15 mL). Complex **29** was obtained as a yellow powder (115 mg, 75 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 297 K): δ 7.48-6.96 (m, 44H, C₆H₅ + *o*-C₆H₄-*p*-SCOCH₃), 6.72 (s, 2H, *m*-C₆H₄-*p*-SCOCH₃), 2.60 (m, 8H, PCH₂CH₂P), 2.40 (s, 6H, COCH₃). ³¹P NMR (121 MHz, CDCl₃, 297 K): δ 53.7 (s, PPh₂). ¹³C NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ 195.6 (s, CO), 137.6 (m, *ipso*-C₆H₅), 134.7 (s, *o*-C₆H₅), 134.5 (s, *m*-C₆H₄-*p*-SCOCH₃), 132.7 (s, *p*-C₆H₄-*p*-SCOCH₃), 134.5 (s, *o*-C₆H₄-*p*-SCOCH₃), 129.4 (s, *p*-C₆H₅), 127.9 (s, *m*-C₆H₅), 122.0 (s, *ipso*-C₆H₄-*p*-SCOCH₃), 117.3 (s, C≡C-C₆H₄-*p*-SCOCH₃), 32.1 (m, |¹J_(P,C) + ³J_(P,C)| = 22 Hz), 30.4 (s, SCOCH₃). Analysis for C₇₂H₆₂O₂P₄RuS₂, 0.33 CH₂Cl₂: C 68.06, H 5.19 (Calcd: C 68.05, H 4.95).

trans-[AcS-*p*-C₆H₄-C≡C-Ru(dppe)₂-C≡C-C₆H₄-C≡C-Ru(dppe)₂-C≡C-*p*-C₆H₄-SAc] (**31**).

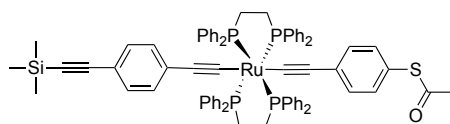


In a schlenk tube, *trans*-[(dppe)₂(Cl)Ru=C=CH-*p*-C₆H₄-SAc](OTf) (252 mg, 0.20 mmol), HC≡C-C₆H₄-C≡CH (12 mg, 0.09 mmol), NaPF₆ (62 mg, 0.37 mmol), were dried under vacuum for 30

EXPERIMENTAL PART

minutes. Then, dichloromethane (20 mL) and triethylamine (0.30 mL, 1.90 mmol) were added on the solids. The reaction mixture was stirred for 2 days. Then, the solvents were removed under reduced pressure. The residue was taken up in dichloromethane (15 mL) and cannula transferred through a paper filter in an other schlenk. The first schlenk was rinsed (2×15 mL) and further cannula transferred. The solution was concentrated, the schlenk tube was cooled down to -50 °C, and pentane (50 mL) was slowly added leading to the formation of an orange precipitate that was washed with pentane (2×15 mL). Complex **31** was obtained as a yellow powder (137 mg, 65 %). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 297 K): δ 7.48-6.97 (m, 88H, $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4 + o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-SCoCH}_3$), 6.67 (s, 4H, $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-SCoCH}_3$), 2.65 (m, 16H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 2.42 (s, 6H, CoCH_3). ^{31}P NMR (121 MHz, CDCl_3 , 297 K): δ 53.6 (s, PPh_2). ^{13}C NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): δ 195.7 (s, CO), 138.2 (m, *ipso*- C_6H_5), 137.7 (m, *ipso*- C_6H_5), 135.2 (s, *o*- C_6H_5), 134.8 (s, *o*- C_6H_5), 134.4 (s, *m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-SCoCH}_3$), 131.5 (s, *o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-SCoCH}_3$), 129.8 (s, *o,m*- $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{C}$), 129.3 (s, *p*- C_6H_5), 127.8 (s, *m*- C_6H_5), 121.9 (s, *ipso*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-SCoCH}_3$), 120.1 (s, *ipso,para*- $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{C}$), 32.2 (m, $|^1J_{(\text{P,C})} + ^3J_{(\text{P,C})}| = 22$ Hz), 30.5 (s, SCoCH_3). Analysis for $\text{C}_{134}\text{H}_{114}\text{O}_2\text{P}_8\text{Ru}_2\text{S}_2$, 0.66 CH_2Cl_2 : C 69.27, H 4.98 (Calcd: C 69.51, H 5.00)

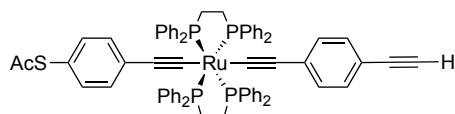
***trans*-[(H_3C) $_3\text{Si-C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{C-(dppe)}_2\text{Ru-C}\equiv\text{C-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SAc}$] (**33**).**



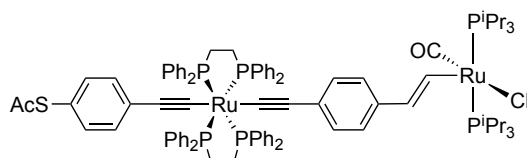
In a Schlenk tube, *trans*-[(dppe) $_2(\text{Cl})\text{Ru}=\text{C}=\text{CH-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SAc}$](OTf) (0.297 g, 0.24 mmol), NaPF_6 (0.159 g, 0.94 mmol) and $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si-C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C-H}$ (0.070 g, 0.35 mmol) were dried under vacuum for 30 minutes. Then, well degassed dichloromethane (20 mL) and triethylamine (0.65 mL, 4.72 mmol) was added on the solids. The reaction mixture was stirred for 24 hours. Then solvent was removed under reduced pressure. The residue was taken up in THF (10 mL) and filtered. Then the solvent was removed under reduced pressure. The residue was taken up in CH_2Cl_2 (5 mL) and the solution was cooled down to -78 °C. Pentane (35 mL) was slowly added leading to the formation of a yellow precipitate that was further washed with pentane (2×15 mL). **33** was obtained as a yellow solid (160 mg, 42%). ^{31}P NMR (81 MHz, CDCl_3 , 297 K): δ = 53.5 (s, PPh_2). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 297 K): δ = 7.60-6.93 (m, 44H, $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4 + o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-SCoCH}_3 + o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}\equiv\text{C-TMS}$), 6.77 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.0$ Hz, 2H, $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-SCoCH}_3$ or $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}\equiv\text{C-TMS}$), 6.62 (d,

$^3J_{H-H} = 6.0\text{Hz}$, 2H, *m*-C₆H₄-*p*-SCOCH₃ or *m*-C₆H₄-*p*-C≡C-TMS), 2.63 (m, 8H, PCH₂CH₂P), 2.43 (s, 3H, CH₃), 0.28 (2, 9H, Si(CH₃)₃). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 297 K, δ (ppm)) 196.01 (s, C=O), 136.84 (m, *ipso*-C₆H₅), 134.08 (m, *o*-C₆H₅), 133.84 (s, *m*-C₆H₄-*p*-SCOCH₃), 131.69 (s, *p*-C₆H₄-*p*-SCOCH₃), 131.09 (s, *m*-C₆H₄-C≡C-TMS), 130.81 (s, *ipso*-C₆H₄-C≡C-TMS), 130.46 (s, *o*-C₆H₄-*p*-SCOCH₃), 129.76 (s, *o*-C₆H₄-C≡C-TMS), 128.69 (s, *p*-C₆H₅), 127.04 (s, *p*-C₆H₅), 121.27 (s, *ipso*-C₆H₄-*p*-SCOCH₃), 117.30 (s, C≡C-C₆H₄-*p*-SCOCH₃) and 116.72 (s, C≡C-C₆H₄-C≡C-TMS), 106.21 (s, C₆H₄-C≡C-TMS or C₆H₄-C≡C-TMS), 93.58 (s, C₆H₄-C≡C-TMS or C₆H₄-C≡C-TMS), 31.52 (m, $|^1J_{PC} + ^3J_{PC}| = 23\text{ Hz}$, CH₂), 30.00 (s, COCH₃) 0.0 (s, CH₃Si). IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 1704 (C=O), 2057 (C≡C). HR-MS FAB⁺ (m/z): 1270.2773 ([M⁺], calcd: 1270.2754). Elemental analysis (%) for C₇₅H₆₈OP₄RuSSi, 0.16 CH₂Cl₂: C 70.36, H 5.50 (calcd: C 70.37, H 5.37).

***trans*-[H-C≡C-C₆H₄-C≡C-(dppe)₂Ru-C≡C-*p*-C₆H₄-SAc] (34).**



In a Schlenk tube, **33** (42.4 mg, 0.033 mmol), was dried under vacuum for 30 minutes. Then, well degassed THF (10 mL) was added on the solid. the solution was cooled to 0°C. Bu₄NF (0.17 mL, 1.0 M solution in THF, 0.17 mmol), AcOH (8.8 mg, 0.15 mmol) and Ac₂O (15.0 mg, 0.15 mmol) were added dropwise. The reaction mixture was stirred for 1h at this temperature and another 1h at R.T. Then water (50 mL) was added and the product was extracted with CH₂Cl₂ (20 mL). The organic layer was washed with water (2 × 15 mL), and the remaining solvent was removed under reduced pressure. **34** was obtained as a dark yellow solid (30.0 mg, 75 %). ^{31}P NMR (81 MHz, CDCl₃, 297 K): $\delta = 53.6$ (s, PPh₂). ^1H NMR (300 MHz, CDCl₃, 297 K): $\delta = 7.52\text{--}6.93$ (m, 44H, C₆H₅ + *o*-C₆H₄-*p*-SCOCH₃ + *o*-C₆H₄-*p*-C≡C-H), 6.70 (d, $^3J_{H-H} = 6.0\text{Hz}$, 2H, *m*-C₆H₄-*p*-SCOCH₃ or *m*-C₆H₄-*p*-C≡C-H), 6.60 (d, $^3J_{H-H} = 6.0\text{Hz}$, 2H, *m*-C₆H₄-*p*-SCOCH₃ or *m*-C₆H₄-*p*-C≡C-TMS), 3.10 (s, 1H, C≡C-H), 2.60 (m, 8H, PCH₂CH₂P), 2.41 (s, 3H, CH₃).

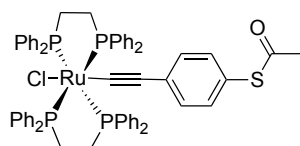
trans- $\{(\text{AcS}-p\text{-C}\equiv\text{C})(\text{dppe})_2\text{Ru}\}(\mu\text{-C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH=CH})-\{\text{RuCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\}$ (35)

In a schlenk tube, the ruthenium acetylide **34** (30.0 mg, 0.025 mmol) and $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (14.6 mg, 0.03 mmol) were dried under vacuum for 30 min. Then CH_2Cl_2 (20 mL) was slowly added on the solids. After the red solution was stirred for 20 min the solvent was removed under reduced pressure. The rose-colored product was washed twice with pentane and dried under vacuum. Yield: 38.8 mg (92%). ^{31}P NMR (81 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): δ = 53.1 (s, PPh_2), 37.9 (s, P^iPr_3). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.42 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 13.3$ Hz, 1H, $\text{RuCH}=\text{CH}$), 7.60-6.96 (m, 44H, $\text{C}_6\text{H}_5 + o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-SCOCH}_3 + o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}=\text{C}-\text{Ru}$), 6.83 (d, 2H, $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-SCOCH}_3$ or $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}=\text{C}-\text{Ru}$), 6.68 (d, 2H, $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-SCOCH}_3$ or $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}=\text{C}-\text{Ru}$), 5.96 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 13.3$ Hz, 1H, $\text{RuC}=\text{CH}$), 2.79 (m, 6H, PCHCH_3), 2.62 (s, 8H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 2.39 (s, 3H, CH_3), 1.31 (m, 36H, PCHCH_3).

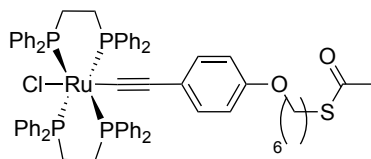
CHAPTER V

trans-[(dppe)₂(Cl)Ru=C=CH-*p*-C₆H₄-O-(CH₂)₆-SAc)](OTf),⁸ *p*-C≡C-C₆H₄-O-(CH₂)₆-SAc,⁸ *p*-C≡C-C₆H₄-SAc,^{6,7} and the diethynyl-substituted dithienylethene,¹ were prepared as previously reported. * : reaction carried under dark conditions.

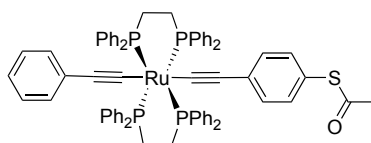
***trans*-[(dppe)₂Ru(Cl)(C≡C-C₆H₄-*p*-SCOCH₃)] (11).**



In a Schlenk tube, *trans*-[(dppe)₂(Cl)Ru=C=CH-*p*-C₆H₄-SAc)](OTf) (0.200 g, 0.16 mmol) was dried under vacuum for 30 minutes. Then, well degassed dichloromethane (20 mL) was added on the solids. Then triethylamine (0.40 mL, 3.18 mmol) was added dropwise on the solution. The reaction mixture was stirred for 30 minutes. The organic layer was washed with water (3 × 10 mL). The remaining solvent was removed under reduced pressure. The residue was taken up in THF (10 mL) and filtered. The solvent were removed under reduced pressure, and the residue was taken up in CH₂Cl₂ (5 mL) and the solution was cooled down to -78°C. Pentane (35 mL) was slowly added, leading to the formation of a yellow precipitate that was further washed with pentane (2 × 15 mL). Complex **11** was obtain as as a yellow solid (150 mg, 87 %). ³¹P NMR (81 MHz, CDCl₃, 297 K): δ = 49.8 (s, PPh₂). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 297 K): δ = 7.52-6.63 (m, 42H, C₆H₅ + C₆H₄-*p*-SCOCH₃), 2.69 (m, 8H, PCH₂CH₂P), 2.43 (s, 3H, COCH₃). ¹³C{¹H} NMR (75.47 MHz, CDCl₃, 297 K, δ (ppm)): 196.30 (s, C=O), 136.40 (m, *ipso*-C₆H₅), 135.49 (t, *o*-C₆H₅, ²J_(P,C) = 2 Hz), 134.36 (t, *o*-C₆H₅, ²J_(P,C) = 2 Hz), 133.55 (s, *m*-C₆H₄-*p*-SCOCH₃), 131.49 (s, *p*-C₆H₄-*p*-SCOCH₃), 130.64 (s, *o*-C₆H₄-*p*-SCOCH₃), 128.91 (s, *p*-C₆H₅), 128.79 (s, *p*-C₆H₅), 127.25 (s, *m*-C₆H₅), 126.93 (s, *m*-C₆H₅), 120.69 (s, *ipso*-C₆H₄-*p*-SCOCH₃), 113.66 (s, Ru-C≡C-C₆H₄-*p*-SCOCH₃), 30.66 (quint., CH₂ (dppe), |¹J_(P,C) + ³J_(P,C)| = 22 Hz), 30.02 (s, COCH₃). IR (KBr): ν = 1704 cm⁻¹ (C=O), 2060 cm⁻¹ (C≡C). HR-MS FAB⁺ (m/z): 1109.1739 ([M⁺], calcd: 1109.17344). Elemental analysis (%) for [C₆₂H₅₅ClOP₄RuS], 0.66 CH₂Cl₂: C 64.57, H 4.92 (calcd: C 64.60, H 4.87).

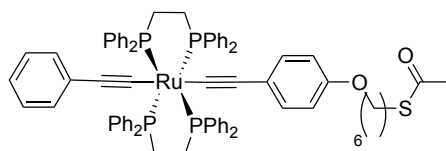
***trans*-[(dppe)₂Ru(C≡C–Ph)(C≡C–C₆H₄–*p*-SCOCH₃)] (12).**

In a Schlenk tube, *trans*-[(dppe)₂(Cl)Ru=C=CH-*p*-C₆H₄-O–(CH₂)₆-SAc](OTf) (0.096 g, 0.07 mmol) was dried under vacuum for 30 minutes. Then, well degassed dichloromethane (20 mL) was added on the solids. Triethylamine (0.30 mL, 3.95 mmol) was then added drop by drop. The reaction mixture was stirred for 30 minutes. Then degassed water (10.0 mL) was added on the solution, and cannula removed. Further degassed water (2 × 10 mL) was added on the solution. The remaining solvent was removed under reduced pressure. The residue was taken up in THF (10 mL) and filtered. The solvent was removed under reduced pressure. The residue was taken up in CH₂Cl₂ (5.0 mL) and the solution was cooled down to -78°C. Then pentane (35 mL) was slowly added leading to the formation of a yellow precipitate. **12** was obtained as a yellow solid (60 mg, 72%). ³¹P NMR (81 MHz, CDCl₃, 297 K): δ = 49.7 (s, PPh₂). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 7.60–6.60 (m, 44H, C₆H₅ + C₆H₄–*p*-O), 3.94 (t, ³J_{H–H} = 6.3 Hz, 2H, O–CH₂), 2.92 (t, ³J_{H–H} = 6.3 Hz, 2H, S–CH₂), 2.68 (m, 8H, PCH₂CH₂P), 2.36 (s, 3H, CH₃), 1.51–1.80 (m, 8H, CH₂). ¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂, 297 K, δ (ppm)) 195.97 (s, C=O), 155.21 (*p*-C₆H₄–*p*-O), 136.79 and 135.70 (m, *ipso*-C₆H₅), 134.36 (m, *o*-C₆H₅), 130.84 (s, *o*-C₆H₄–*p*-O), 128.72 and 128.66 (s, *p*-C₆H₅), 127.13 and 126.86 (s, *m*-C₆H₅), 123.30 (s, *ipso*-C₆H₄–*p*-O), 113.63 (s, *m*-C₆H₄–*p*-O) 112.69 (s, Ru–C≡C–C₆H₅), 67.72 (s, O–CH₂) 30.74 (m, ¹J_{PC} + ³J_{PC} = 23 Hz, CH₂), 30.46 (s, CH₃), 29.50 (s, CH₂), 29.31 (s, CH₂), 29.07 (s, CH₂), 28.60 (s, CH₂), 25.70 (s, CH₂). IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 1690 (C=O), 2073 (C≡C). HR-MS FAB⁺ (m/z): 1208.2553 ([M⁺], calcd: 1208.2538). Elemental analysis (%) for C₆₈H₆₇ClO₂P₄RuS: C 66.95, H 5.64 (calcd: C 66.57, H 5.59).

***trans*-[Cl–(dppe)₂Ru–C≡C–C₆H₄–O–(CH₂)₆–SAc] (13).**

In a Schlenk tube, *trans*-[(dppe)₂(Cl)Ru=C=CH-C₆H₄-*p*-SCOCH₃)]OTf (202 mg, 0.16 mmol), NaPF₆ (54 mg, 0.32 mmol), were dried under vacuum for 30 min. Then, dichloromethane (20 mL), triethylamine (0.39 mL, 2.92 mmol) were added on the solids. Phenylacetylene (0.10 mL, 1.12 mmol) was then added. The reaction mixture was stirred for four days, and the solvent were removed under reduced pressure. The residue was taken up with in dichloromethane (15 mL). The organic layer was washed with degassed water (3 × 15 mL), cannula removed and the remaining solvent were evaporated under reduced pressure. The residue was taken up in dichloromethane (15 mL) and pentane was slowly added (60 mL) leading to the formation of a yellow precipitate. **13** was obtained as a yellow solid (175 mg, 93%). ³¹P NMR (81 MHz, CD₂Cl₂, 297 K): δ = 53.8 (s, PPh₂). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 297 K): δ = 7.56-6.70 (m, 49 H, C₆H₅ + C₆H₄-*p*-SCOCH₃), 2.63 (m, 8 H, PCH₂CH₂P), 2.43 (s, 6 H, COCH₃). ¹³C{¹H} NMR (75.47 MHz, CD₂Cl₂, 297 K, δ (ppm)): 195.40 (s, C=O), 137.03 (m, *ipso*-C₆H₅ (dppe)), 134.32 (t, *o*-C₆H₅ (dppe), ²J_(P,C) = 2 Hz), 134.16 (t, *o*-C₆H₅ (dppe), ²J_(P,C) = 2 Hz), 133.60 (s, *m*-C₆H₄-*p*-SCOCH₃), 131.82 (s, *ipso*-C₆H₅ (Phenylacetylene)), 130.71 (s, *o*-C₆H₄-*p*-SCOCH₃), 130.01 (s, *o*-C₆H₅ (Phenylacetylene)), 128.94 (s, *p*-C₆H₄-*p*-SCOCH₃), 128.68 (s, *p*-C₆H₅ (dppe)), 127.47 (s, *m*-C₆H₅ (Phenylacetylene)), 127.09 (t, *m*-C₆H₅ (dppe)), 122.92 (s, *p*-C₆H₅ (Phenylacetylene)), 120.76 (s, *ipso*-C₆H₄-*p*-SCOCH₃), 116.91 (s, Ru-C≡C-C₆H₄-*p*-SCOCH₃), 116.36 (s, Ru-C≡C-Ph), 31.52 (quint., CH₂ (dppe), |¹J_(P,C) + ³J_(P,C)| = 22 Hz), 29.78 (s, COCH₃). IR (KBr): ν = 1705 cm⁻¹ (C=O), 2055 cm⁻¹ (C≡C). HR-MS FAB⁺ (m/z): 1175.2469 ([M⁺], calcd: 1175.2437). Elemental analysis (%) for C₇₀H₆₀OP₄RuS, 0.16 CH₂Cl₂: C 71.01, H 5.12 (calcd: C 71.01, H 5.14).

***trans*-[C₆H₅-C≡C-(dppe)₂Ru-C≡C-C₆H₄-O-(CH₂)₆-*p*-SAc] (14).**

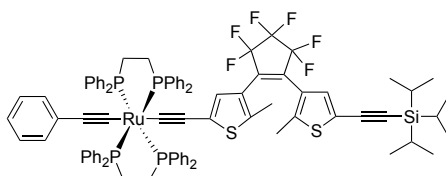


In a Schlenk tube, *trans*-[(dppe)₂(Cl)Ru=C=CH-*p*-C₆H₄-O-(CH₂)₆-SAc)](OTf) (0.100 g, 0.07 mmol) and NaPF₆ (0.049 g, 0.29 mmol) were dried for 30 minutes. Then, dichloromethane (20 mL), phenylacetylene (0.03 mL, 0.322 mmol) and triethylamine (0.82 mL, 5.88 mmol) were added on the solids. The reaction mixture was stirred for 16 hours and the solvent were removed under reduced pressure. The solid was taken up in THF (10 mL) filtered and the solvent was removed under re-

EXPERIMENTAL PART

duced pressure. The residue was taken up in CH₂Cl₂ (5.0 mL) and the solution was cooled down to -78°C. Then pentane (35 mL) was slowly added leading to the formation of a yellow precipitate. that was further washed with pentane (2 × 15 mL). **14** was obtain as a yellow solid (80 mg, 82%). ³¹P NMR (81 MHz, CDCl₃, 297 K): δ = 53.9 (s, PPh₂). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 297 K): δ = 7.60-6.71 (m, 49H, C₆H₅ + C₆H₄-*p*-O), 3.96 (t, ³J_{H-H} = 6.3Hz, 2H, O-CH₂), 2.93 (t, ³J_{H-H} = 6.3Hz, 2H, S-CH₂) 2.63 (m, 8H, PCH₂CH₂P), 2.36 (s, 3H, CH₃), 1.51-1.81 (m, 8H, CH₂). ¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 297 K, δ (ppm)) 196.01 (s, C=O), 155.27 (*p*-C₆H₄-*p*-O), 137.48 (m, *ipso*-C₆H₅ (dppe)), 134.28 (m, *o*-C₆H₅ (dppe)), 131.85 (quint., Ru-C, ²J_(P,C) = 15 Hz), 130.85 (s, *o*-C₆H₄-*p*-O), 130.73 (s, *ipso*-C₆H₅), 129.99 (s, *o*-C₆H₅), 128.50 (s, *p*-C₆H₅ (dppe)), 127.37 (s, *m*-C₆H₅), 126.98 (s, *m*-C₆H₅ (dppe)), 123.66 (s, *ipso*-C₆H₄-*p*-O), 122.73 (s, *p*-C₆H₅), 116.46 and 115.66 (s, Ru-C≡C-C₆H₅), 113.66 (s, *m*-C₆H₄-*p*-O), 67.72 (s, O-CH₂) 31.51 (m, ¹J_{PC} + ³J_{PC} = 23 Hz, CH₂), 30.66 (s, CH₃), 29.51 (s, CH₂), 29.33 (s, CH₂), 29.09 (s, CH₂), 28.61 (s, CH₂), 25.72 (s, CH₂). IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 1688 (C=O), 2061 (C≡C). HR-MS FAB⁺ (m/z): 1274.3262 ([M⁺], calcd: 1274.3247). Elemental analysis (%) for C₇₆H₇₂O₂P₄RuS, 0.25 CH₂Cl₂: C 70.73, H 6.03 (calcd: C 70.68, H 5.64).

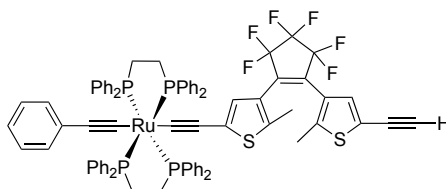
trans*-[C₆H₅-C≡C-(dppe)₂Ru-C≡C-(C₁₅S₂F₆H₈)-C≡C-Si(CH(C H₃)₂)₃] (17).



In a schlenk tube, the vinylidene *trans*-[(dppe)₂(Cl)Ru=C=CH-*p*-C₆H₅](OTf) (189 mg; 0.160 mmol), [((CH₃)₂CH)₃Si-C≡C-(C₁₅S₂F₆H₈)-C≡C-H] (110 mg 0.192 mmol) and NaPF₆ (52 mg, 0.32 mmol) were dried for 30 minutes. Then dichloromethane (20 mL) and triethylamine (0.898 mL, 6.4 mmol) was added on the solids. The reaction mixture was stirred for 6 days and the solvent was removed under reduced pressure. The residue was taken up in THF (20 mL) and filtered. Then the solvent was removed under reduced pressure. The residue was taken up in CH₂Cl₂ (5.0 mL) and the solution was cooled to -50 °C. Then pentane (30 mL) was slowly added leading to the formation of a yellow precipitate that was further washed with pentane (2 x 10 mL). **17** was obtained as yellow solid (182 mg, 72 %). ³¹P NMR (81 MHz, CDCl₃, 297 K): δ = 55.0 (s, PPh₂). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 297 K): δ = 7.49-6.92 (m, 45H, C₆H₅), 7.32 (s, 1 H, H_{DTE-TIPS}), 6.88 (s, 1H, H_{DTE}),

2.62 (m, 8H, PCH₂CH₂P), 1.88 (s, 3H, CH₃DTE); 1.85 (s, 3H, CH₃DTE) 1.15 (s, 21H, ((CH₃)₂CH)₃Si). HR-MS FAB⁺ (m/z): 1570.3577 ([M⁺], calcd: 1570.3525).

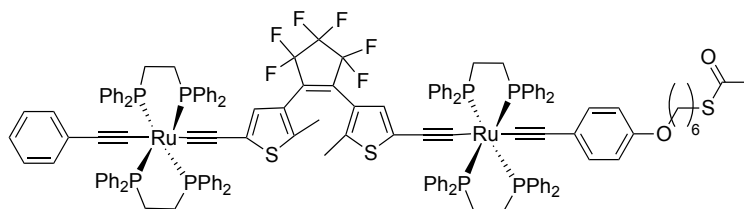
trans*-[C₆H₅—C≡C—(dppe)₂Ru—C≡C—(C₁₅S₂F₆H₈)—C≡C—H] (18).



In a schlenk tube, complex **17** (184 mg 0.117 mmol) was dried for 30 minutes. Then CH₂Cl₂ (10 mL) and ⁿBu₄NF (1M solution in THF, 0.33 mL, 0.326 mmol) were added on the solids. The reaction mixture was stirred for 90 minutes. Water (10 mL) was added and cannula removed. The solvent was removed under reduced pressure. The residue was taken up with THF (20 mL), filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The residue was taken up with dichloromethane (5.0 mL) and the solution was cooled to -50°C. Then pentane (30 mL) was slowly added, leading to the formation of a yellow precipitate, that was further washed with pentane (2 x 15 mL). **18** was obtained as a yellow solid (109 mg, 65%) ³¹P NMR (81 MHz, CDCl₃, 297 K): δ = 53.16 (s, PPh₂). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 297 K): δ = 7.78-6.93 (m, 45H, C₆H₅), 7.34 (s, 1 H, H_{DTE-TIPS}), 6.91 (s, 1H, H_{DTE}) 3.47 (s, 1H, C≡C—H), 2.67 (m, 8H, PCH₂CH₂P), 1.97(s, 3H, CH₃DTE), 1.84 (s, 3H, CH₃ DTE). HR-MS FAB⁺ (m/z): 1414.2210 ([M⁺], calcd: 1414.2191).

***trans*-**

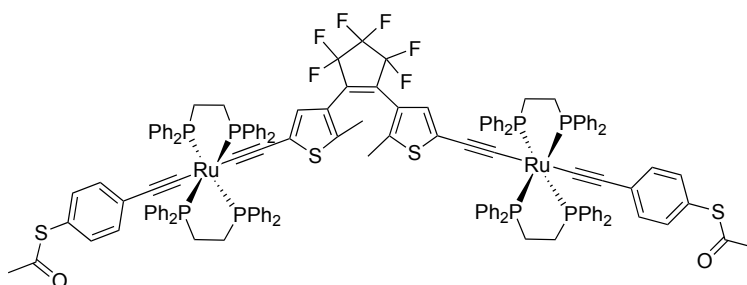
[C₆H₅—C≡C—(dppe)₂Ru—C≡C—(C₁₅S₂F₆H₈)—C≡C—Ru(dppe)₂—C≡C—C₆H₄—O—(CH₂)₆—*p*—SAc] (19o).*



EXPERIMENTAL PART

In a schlenk tube, **17** (143 mg, 0.102 mmol), *trans*-[(dppe)₂(Cl)Ru=C=CH-*p*-C₆H₄-O-(CH₂)₆-SAc)](OTf) (157 mg, 0.122 mmol), NaPF₆ (86 mg, 0.510 mmol) were dried under vacuum for 30 min. Then dichloromethane (20 mL), triethylamine (2.0 mL) were added on the solids. The reaction mixture was stirred for 4 days, then the solvents were removed under reduced pressure. The residue was taken up in THF (20 mL), filtered and the solvents were removed. The residue was taken up in CH₂Cl₂ (5.0 mL), the solution was cooled to - 50°C and pentane (30 mL) was slowly added, leading to the formation of a light precipitate that was further washed with pentane (3 x 15 mL). **19o** was obtained as a light green solid (150 mg, 57 %). ³¹P NMR (81 MHz, CDCl₃, 297 K): δ = 53.16 (s, PPh₂). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 297 K): δ = 7.74-6.72 (m, 89 H, C₆H₅ + C₆H₄-*p*-O), 6.23 (s, 2 H, H_{DTE}), 3.94 (t, ³J_{H-H} = 6.3Hz, 2H, O-CH₂), 2.91 (t, ³J_{H-H} = 6.3Hz, 2H, S-CH₂) 2.62 (m, 16 H, PCH₂CH₂P), 2.34 (s, 6 H, COCH₃), 1.79 (s, 6H, CH₃ DTE), 1.81–1.51 (m, 8H, CH₂). IR (KBr): ν = 1687 cm⁻¹ (C=O), 2054 cm⁻¹ (C≡C). Elemental analysis (%) for C₁₄₇H₁₂₈F₆O₂P₈Ru₂S₃, 1 CH₂Cl₂: C 66.31, H 4.90 (calcd: C 66.54, H 4.90).

trans-[AcS-*p*-C₆H₄-C≡C-(dppe)₂Ru-C≡C-(DTE)-C≡C-Ru(dppe)₂-C≡C-*p*-C₆H₄-SAc] (**24o**).*

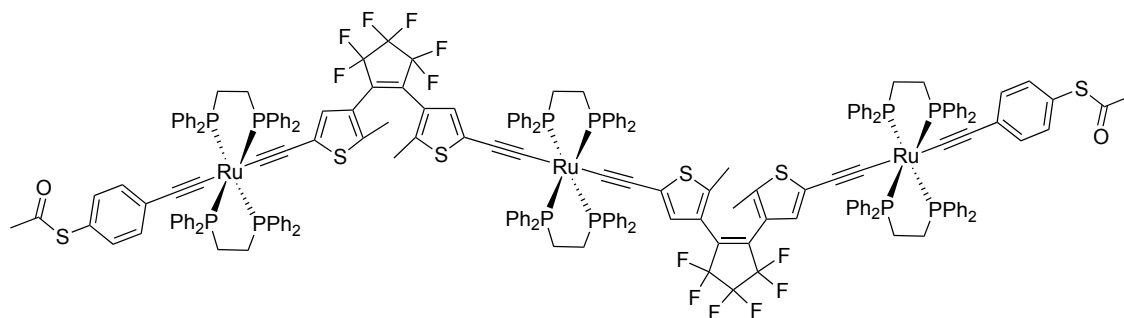


In a Schlenk tube, complex *trans*-[(dppe)₂(Cl)Ru=C=CH-C₆H₄-*p*-SCOCH₃)]OTf (368 mg, 0.29 mmol), NaPF₆ (98 mg, 0.58 mmol), and the diethynyl-substituted dithienylethene compound HC≡C-(DTE)-C≡CH (60 mg, 0.15 mmol) were dried for 30 min. Then, dichloromethane (20 mL) commixed with triethylamine (0.39 mL, 2.92 mmol) was added on the solids. The reaction mixture was stirred for five days in the dark, and then the solvent was removed under reduced pressure. The residue was taken up in dichloromethane (15 mL), washed with degassed water (3 × 15 mL), and the solvent was evaporated. The residue was taken up in dichloromethane (15 mL) pentane (60 mL) was slowly added, leading to the formation of a light green precipitate. The product was further purified via filtration on small alumina plugs (elution with dichloromethane) to obtain **24o** as a greyish

solid (220 mg, 59%). ^{31}P NMR (81 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K): δ = 53.6 (s, PPh_2). ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , 297 K): δ = 7.69-6.83 (m, 88 H, C_6H_5 + C_6H_4 -*p*-SAC), 6.27 (s, 2 H, H_{DTE}), 2.62 (m, 16 H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 2.44 (s, 6 H, COCH_3), 1.82 (s, 6H, CH_3 DTE). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 297 K, δ (ppm)): 194.95 (s, $\text{C}=\text{O}$), 140.65 (quint., $\text{Ru}-\text{C}\equiv\text{C}$, $^2J_{\text{P,C}} = 15$ Hz), 136.93 (m, *ipso*- C_6H_5 (dppe)), 136.61 (m, *ipso*- C_6H_5 (dppe)), 135.86 (DTE), 134.34 (m, *o*- C_6H_5 (dppe)), 133.83 (m, *o*- C_6H_5 (dppe)), 133.90 (*m*- C_6H_4 -*p*-SAC), 131.58 (DTE), 130.40 (*o*- C_6H_4 -*p*-SAC), 129.62 (*p*- C_6H_4 -*p*-SAC), 128.94 (s, *p*- C_6H_5 (dppe)), 128.64 (s, *p*- C_6H_5 (dppe)), 127.12 (s, *m*- C_6H_5 (dppe)), 124.14 (DTE), 124.03 (DTE), 121.44 (s, *ipso*- C_6H_4 -*p*-SAC), 117.23 (m, $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$ -*p*-SAC), 107.26 (m, $\text{C}\equiv\text{C}-\text{DTE}$), 31.39 (m, $|^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 23$ Hz, CH_2), 29.83 (COCH_3), 14.38 (CH_3 DTE). IR (KBr): ν = 1704 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 2050 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$). HR-MS FAB^+ (m/z): 2560.3948 ($[\text{M}^+]$, calcd: 2560.3901). Elemental analysis (%) for $\text{C}_{143}\text{H}_{118}\text{F}_6\text{O}_2\text{P}_8\text{Ru}_2\text{S}_4$, $2\text{CH}_2\text{Cl}_2$: C 63.78, H 4.50, S 4.70 (calcd: C 63.73, H 4.43, S 4.59).

trans-

[AcS-*p*- C_6H_4 - $\text{C}\equiv\text{C}$ -(dppe) $_2$ Ru- $\text{C}\equiv\text{C}$ -($\text{C}_{15}\text{S}_2\text{F}_6\text{H}_8$)- $\text{C}\equiv\text{C}$ -Ru(dppe) $_2$ - $\text{C}\equiv\text{C}$ -($\text{C}_{15}\text{S}_2\text{F}_6\text{H}_8$)- $\text{C}\equiv\text{C}$ -Ru(dppe) $_2$ - $\text{C}\equiv\text{C}$ -*p*- C_6H_4 -SAC] (2700).*



In a first schlenk tube,

trans-[H- $\text{C}\equiv\text{C}$ -($\text{C}_{15}\text{S}_2\text{F}_6\text{H}_8$)- $\text{C}\equiv\text{C}$ -Ru(dppe) $_2$ - $\text{C}\equiv\text{C}$ -($\text{C}_{15}\text{S}_2\text{F}_6\text{H}_8$)- $\text{C}\equiv\text{C}$ -H] (32 mg, 0.02 mmol), was dried under vacuum for 30 minutes. Dichloromethane (20 mL) and triethylamine (4.0 mL, 0.37 mmol) were added on the solid. The solution was cannula-transferred into a second schlenk tube containing *trans*-[(dppe) $_2$ (Cl)Ru=C=CH- C_6H_4 -*p*-SCOCH $_3$)]OTf, (54 mg, 0.04 mmol) and NaPF_6 (12 mg, 0.07 mmol) previously dried under vacuum for 30 minutes. The reaction mixture was stirred for 5 days. Then, the reaction mixture was washed with water (15 mL), and cannula re-

EXPERIMENTAL PART

moved, further water (2 x 15 mL) were added and cannula removed. The remaining solvents were removed under reduced pressure. The residue was taken up in dichloromethane (10 mL) and pentane (30 mL) was slowly added leading to the formation of a light brown precipitate that was washed with further pentane (2 × 15 mL) to obtain **2700** (60 mg, 81 %). ¹H NMR (500 MHz, CD₃Cl₃, 297 K) δ: 7.36-6.91 (m, 124 H C₆H₅ + o-C₆H₄-*p*-SCOCH₃), 6.81 (d, ³J_{H-H} = 6.0 Hz, 4H, *m*-C₆H₄-*p*-SCOCH₃), 6.34 (s, 2 H, H_{DTE}), 6.24 (s, 2 H, H_{DTE}), 2.59 (m, 24 H, PCH₂CH₂P), 2.42 (s, 6 H, COCH₃), 1.82 (s, 6 H, CH₃ DTE), 1.81 (s, 6 H, CH₃ DTE). ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 297 K) δ: 7.73-6.92 (m, 128 H, C₆H₅ + C₆H₄-*p*-SCOCH₃), 6.83 (s, 2 H, H_{DTE}), 6.74 (s, 2 H, H_{DTE}), 2.47 (m, 24 H, PCH₂CH₂P), 2.00 (s, 12 H, CH₃ DTE), 1.90 (s, 6 H, COCH₃). ³¹P NMR (121 MHz, CDCl₃, 297 K) δ: 53.0 (s, dppe_{remote}), 52.4 (s, dppe_{central}). ³¹P NMR (121 MHz, C₆D₆, 297 K) δ: 53.5 (s, dppe_{remote}), 53.4 (s, dppe_{central}). IR (KBr): ν = 1702 cm⁻¹ (C=O), 2052 cm⁻¹ (C≡C). Analysis for C₂₁₄H₁₇₄F₁₂O₂P₁₂Ru₃S₆, 0.33 CH₂Cl₂: C 65.46, H 4.94 (Calcd: C 65.99, H 4.51).

Références bibliographiques

- (1) Osuka, A.; Fujikane, D.; Shinmori, H.; Kobatake, S.; Irie, M. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3913.
- (2) Chaudret, B.; Commenges, G.; Poilblanc, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1635.
- (3) Touchard, D.; Haquette, P.; Guesmi, S.; Le Pichon, L.; Daridor, A.; Toupet, L. Ø.; Dixneuf, P. H. *Organometallics* **1997**, *16*, 3640.
- (4) Irie, M.; Lifka, T.; Kobatake, S.; Kato, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4871.
- (5) Roberts, M. N.; Nagle, J. K.; Finden, J. G.; Branda, N. R.; Wolf, M. O. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 19.
- (6) Pearson, D. L.; Tour, J. M. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1376.
- (7) Hortholary, C. d.; Coudret, C. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2167.
- (8) Benameur, A.; Brignou, P.; Di Piazza, E.; Hervault, Y.-M.; Norel, L.; Rigaut, S. *New J. Chem.* **2011**, *35*, 2105.